

# Verspannungsinduzierte Änderungen der elektronischen Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschichten

DISSERTATION

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg



vorgelegt von

**Sebastian Esser**

aus Göttingen

Augsburg, 2017

### Mitglieder der Prüfungskommission:

- Referent:* Prof. Dr. Philipp Gegenwart,  
Lehrstuhl Experimentalphysik VI, Universität Augsburg
- Koreferent:* Prof. Dr. Manfred Albrecht,  
Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg
- 2. Koreferent:* Prof. Dr. Vasily Moshnyaga,  
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

### Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

- Prof. Dr. Thilo Kopp,  
Lehrstuhl Experimentalphysik VI, Universität Augsburg
- Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda,  
Lehrstuhl Experimentalphysik V, Universität Augsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 2018

*„Ich habe im folgenden mit dieser Arbeit einen Anfang zu  
machen versucht, aber man darf bei der Schwierigkeit  
des Gegenstandes nicht erwarten, daß sich gleich  
experimentell greifbare Resultate ergeben.“*

GUSTAV MIE

*„Thin-film technology is simultaneously one of the oldest arts  
and one of the newest sciences.“*

MILTON OHRING

*„God made the bulk; surfaces were invented by the devil.“*

WOLFGANG PAULI





# Abstract

By using a metal organic aerosol deposition technique we have grown thin films of the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  on  $\text{SrTiO}_3$   $(111)_c$  substrates as well as on various pseudo cubic  $(001)_{pc}$  oriented oxidic substrates to obtain different strain states. Phase purity, strain transfer and B-site ordering of the obtained thin films was examined by x-ray diffraction, polarisation dependent raman spectroscopy and transmission electron microscopy.

The magnetic properties of the double perovskite, which orders antiferromagnetically in bulk material [1–3], were investigated with SQUID magnetometry for  $\sim 250$  nm thick  $(111)_{pc}$  oriented samples directly and indirectly by fitting a cluster model on polarisation dependent x-ray absorption spectra for samples of the strain series. The antiferromagnetic ground state of thin films was proven by SQUID magnetometry, whereby the Neel temperature was reduced down to  $T_N \sim 43(10)$  K. The magnetic easy axis direction, determined using the results of the fitted cluster models of  $(001)_{pc}$  oriented films; changes from in-plane to out-of-plane as the strain changes from tensile to compressive.

This change of the magnetic easy axis directly influences the field dependence of the transversal magnetoresistance due to the anisotropic magnetoresistance (AMR) effect. A model, combining weak anti-localisation and AMR effect, was set up and fitted the experimental data quantitatively.

## Keywords:

double perovskite, iridates, thin films, epitaxial strain, reciprocal space maps, metal organic aerosol deposition, anisotropic magnetoresistance, weak anti-localisation



# Zusammenfassung

Mittels Metallorganischer Aerosol Depositions Technik wurden Dünnschichten des Doppelperowskites  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  auf  $(111)_c$  orientierten  $\text{SrTiO}_3$  Substraten und als Verspannungsserie auf diversen pseudo kubisch  $(001)_{pc}$  orientierten oxidischen Substraten hergestellt. Die Phasenreinheit, der Verspannungstransfer und die B-Platzordnung der erhaltenen Dünnschichten wurde mittels erweiterter Röntgenbeugungsexperimente, polarisationsabhängiger Ramanspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie sichergestellt.

Die magnetischen Eigenschaften des im Bulk antiferromagnetisch geordneten Doppelperowskites [1–3] wurden sowohl direkt an  $\sim 250$  nm dicken  $(111)_{pc}$  orientierten Proben mittels Magnetometrie als auch indirekt an den Proben der Verspannungsserie über die Anpassung eines Cluster Modells an polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsspektren untersucht. Durch die Magnetometriemessungen konnte gezeigt werden, dass in den Dünnschichten der antiferromagnetisch geordnete Grundzustand mit reduzierter Ordnungstemperatur  $T_N \sim 43(10)$  K erhalten bleibt. Die Richtung der magnetisch leichten Achse konnte mit Hilfe der für die  $(001)_{pc}$  orientierten Proben angepassten Cluster Modelle bestimmt werden, wobei sich zeigte, dass diese von der in-plane in die out-of-plane Richtung bei Inversion der Spannungsrichtung von tensile zu kompressiv wechselt.

Aufgrund des anisotropen Magnetowiderstands (AMR) Effekt hat dieser Wechsel der magnetisch leichten Achse einen direkten Einfluss auf die Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands. Zu dessen quantitativen Analyse wurde ein Modell bestehend aus schwacher Anti-Lokalisierung und AMR Effekt aufgesetzt und erfolgreich an die gemessenen Daten angepasst.

## Schlagwörter:

Doppelperowskite, Iridate, Dünnschichten, Epitaktische Verspannungen, Reziproke Raumkarten, Metallorganische Aerosol Deposition, Anisotroper Magnetowiderstand, Schwache Anti-Lokalisierung



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Übergangsmetalloxide und die elektronische Struktur der (Doppel-)Perowskite . . . .	7
2.1.1. Die (kubische) Perowskit-Struktur . . . . .	8
2.1.2. Die Klasse der geordneten Doppelperowskite . . .	13
2.2. Epitaktische Schichten . . . . .	15
2.2.1. Mikroskopische Prozesse . . . . .	16
2.2.2. Die Wachstumsmodi – Makroskopische Prozesse .	18
2.2.3. Gitterfehlpassung und epitaktische Verspannungen	19
2.3. Magnetoresistive Effekte . . . . .	22
2.3.1. Der anisotrope Magnetowiderstand . . . . .	23
2.3.2. Die schwache Anti-Lokalisierung . . . . .	25
<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>31</b>
3.1. Metallorganische Aerosol Deposition . . . . .	33
3.1.1. Grundprinzip . . . . .	34
3.1.2. Ausbaustufe Atomlagenepitaxie . . . . .	36
3.2. Probenstrukturierung – <i>In-situ</i> Lithographie . . . . .	39
3.3. Röntgenbeugungsexperimente . . . . .	42
3.3.1. Grundlagen und klassische Röntgenbeugung . . . .	43
3.3.2. Röntgenreflektometrie . . . . .	46
3.3.3. Verkippte Geometrie und Polefiguren . . . . .	47
3.3.4. Hochauflösung – Reziproke Raumkarten . . . . .	50
3.4. Ramanspektroskopie . . . . .	54
3.5. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	58

3.6. Synchrotronspektroskopie . . . . .	59
3.6.1. Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	62
3.6.2. Harte Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	63
3.7. Magnetometrie . . . . .	65
3.8. Elektrischer Transport . . . . .	67
<b>4. Verspannungseffekte in <math>\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6</math></b>	<b>69</b>
4.1. Motivation und Einführung in das Materialsystem $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$	71
4.2. Strukturelle Charakterisierung . . . . .	78
4.2.1. Vorarbeiten an $(111)_{\text{pc}}$ orientierten Dünnschichten . . . . .	78
4.2.2. Verspannungsserie der $(001)_{\text{pc}}$ Dünnschichten . . . . .	83
4.3. Magnetische und spektroskopische Resultate . . . . .	96
4.3.1. Magnetometrie an $(111)_{\text{pc}}$ Dünnschichten . . . . .	98
4.3.2. XAS-LD-Resultate der Verspannungsserie der $(001)_{\text{pc}}$ orientierten Dünnschichten . . . . .	102
4.4. Elektronische Struktur um die Fermikante . . . . .	105
4.5. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Transports . . . . .	108
4.5.1. Vorarbeiten an $(111)_{\text{pc}}$ orientierten Dünnschichten . . . . .	108
4.5.2. Verspannungsserie der $(001)_{\text{pc}}$ Dünnschichten . . . . .	111
4.6. Feldabhängigkeit des elektrischen Transports . . . . .	114
4.6.1. Transversaler Magnetowiderstand Entwicklung eines Modells . . . . .	114
4.6.2. Transversaler Magnetowiderstand – Ergebnisse der Verspannungsserie der $(001)_{\text{pc}}$ Dünnschichten . . . . .	121
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>A. Technische Zeichnungen</b>	<b>139</b>
<b>B. XAS Spektren und     Konfigurations-Interaktions-Cluster-Rechnungen</b>	<b>141</b>
<b>C. Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>Danksagung</b>	<b>165</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Übergangsmetalle nach IUPAC . . . . .	7
2.2. $d$ -Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld . . . . .	8
2.3. Darstellung der idealen kubischen Perowskit-Struktur . .	9
2.4. Darstellung des Einflusses einer tetragonalen Verzerrung durch beispielsweise Gitterfehlpassung am Beispiel des $d_{z^2}$ - Orbitals im oktaedrischen Kristallfeld . . . . .	11
2.5. Verzernte Modifikationen der kubischen Perowskit-Struktur zur Definition des pseudo kubischen Untersystems . . . .	12
2.6. Darstellung der unterschiedlichen Ordnungstypen in $A_2BB'O_6$ Doppelperowskiten . . . . .	13
2.7. Atomare Prozesse während und vor der Keimbildung . . .	16
2.8. Klassisches Nukleationsverhalten von Wasser . . . . .	17
2.9. Die verschiedenen Wachstumsmoden . . . . .	18
2.10. Grenzflächenklassifikation in Abhängigkeit der Gitterfehlpassung . . . . .	19
2.11. Schematische Darstellung der verschiedenen Diffusionspfade eines Elektrons . . . . .	26
2.12. Magnetowiderstand eines dünnen Mg Films mit und ohne 1/100 einer Atomlage Au als Beispiel für schwache Anti-Lokalisierung/Lokalisierung . . . . .	28
2.13. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands $R$ und der Differenz $\Delta R$ eines dünnen Mg Films mit und ohne 25 % einer Atomlage Au im Vergleich zum theoretischen Verlauf der schwachen Anti-Lokalisierung . . . . .	30
3.1. Schematische Darstellung der MAD – Anlage . . . . .	33
3.2. Chemischer Aufbau der verwendeten Prekursoren . . . . .	34
3.3. Schematische Darstellung des vierstufigen <i>in-situ</i> Lithographieprozess . . . . .	41

3.4. Bragg-Brentano-Geometrie und Definition des Streuvektors $\vec{Q}$ sowie der Wellenvektoren $\vec{k}_i$ ( $\vec{k}_s$ ) von einfallender (gestreuter) Welle . . . . .	44
3.5. Visualisierung des Strahlengangs zur Ableitung der Bragg-Bedingung . . . . .	46
3.6. Schematische Darstellung von reflektierten und gebrochenen Röntgenstrahl im Einsichtssystem . . . . .	47
3.7. Streugeometrie in der um $\Psi$ verkippten symmetrischen Konfiguration . . . . .	48
3.8. Beispiel einer Polfigur für die $\{222\}$ Netzebenen eines (001) out-of-plane orientierten $\text{SrTiO}_3$ Substrats . . . . .	49
3.9. Scanmöglichkeiten eines winkeldispersiven Röntgendiffraktometer im reziproken Raum . . . . .	51
3.10. Position des (un)verspannten Filmgitterpunkts im Bezug auf das Substrat bei (pseudo) kubischen Systemen . . . .	53
3.11. Schematische Darstellung der Ramanstreuung im Energiediagramm . . . . .	55
3.12. Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten eines modernen Synchrotrons . . . . .	60
3.13. Schematische Darstellung einer Injektionsvorrichtung eines modernen Synchrotrons . . . . .	61
3.14. Raw SQUID-Signal einer 250 nm dicken $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Probe	66
3.15. <i>In-situ</i> lithographierte und kontaktierte Probe (Bsp.) . . .	68
4.1. Visualisierung der Kristallstruktur von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ . . . .	72
4.2. Literaturverhalten der magnetischen Eigenschaften von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$ . . . . .	73
4.3. Einordnung der (pseudo) kubischen Gitterkonstanten von $\text{SrCoO}_3$ , $\text{SrIrO}_3$ und $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ in die verwendete Substratlandschaft . . . . .	76
4.4. Klassischer $\theta$ - $2\theta$ Scan, XRR Scan und RSM um den (pseudo) kubischen $(112)_{\text{pc}}$ Reflex eines $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnsfilms auf (111) orientiertem $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	79



4.5. XRR Messungen einer Schichtdickenserie von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ ohne $\text{SrTiO}_3$ Schutzschicht auf $(111)_c$ orientiertem $\text{SrTiO}_3$ (inklusive linearer $d$ vs $V_{\text{Lösung}}$ Anpassung im Inset) . . .	80
4.6. HAADF-STEM Analyse eines $(111)_{\text{pc}}$ $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Films .	82
4.7. Abhängigkeit der out-of-plane Gitterkonstante von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ von der Schichtdicke des $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ und der $\text{SrTiO}_3$ Schutzschicht beim Wachstum auf $(001)_{\text{pc}}$ orientiertem $\text{GdScO}_3$	84
4.8. Verspannungsabhängigkeit der gemessenen out-of-plane Gitterkonstanten, RSM um den (pseudo) kubischen $(013)_{\text{pc}}$ Reflex und HAADF-STEM Aufnahmen in $[100]_{\text{pc}}$ Richtung von voll verspannten $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschichten auf den unterschiedlichen $(001)_{\text{pc}}$ orientierten Substraten . . . . .	86
4.9. Visualisierung der Breathingmode . . . . .	88
4.10. Röntgendiffraktogramm eines $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschicht auf $(001)_c$ $\text{SrTiO}_3$ in verkippter Geometrie und polarisationsabhängige Ramanspektren von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschicht auf den anderen $(001)_{\text{pc}}$ orientierten Substraten . . . . .	90
4.11. HAADF-STEM-Aufnahmen in $[110]_{\text{pc}}$ Richtung einer SCIO Probe auf $\text{SrTiO}_3$ zur Analyse der B-Platzordnung . . . .	93
4.12. HAADF-STEM-Aufnahmen in $[110]_{\text{pc}}$ Richtung einer SCIO Probe auf $\text{GdScO}_3$ zur Analyse der B-Platzordnung . . .	94
4.13. HAADF-STEM-Aufnahmen in $[110]_{\text{pc}}$ Richtung einer SCIO Probe auf $\text{NdGaO}_3$ zur Analyse der B-Platzordnung inkl. Kristallstrukturdarstellung in diese Richtung . . . . .	95
4.14. Abschätzung und Vergleich der Schichtdicken- und Feldabhängigkeit der minimalen Größe des messbaren magnetischen Signals des $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschicht bei $T = 300$ K zum magnetischen Signal des Substrats . . . . .	96
4.15. Klassischer $\theta$ - $2\theta$ Scan des 250 nm dicken $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschicht für die Magnetometrie-messungen . . . . .	97
4.16. Feldabhängige Magnetisierungsmessungen eines $\sim 250$ nm dicken $(111)_{\text{pc}}$ orientierten $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschicht . . . . .	98
4.17. Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen eines $\sim 250$ nm dicken $(111)_{\text{pc}}$ orientierten $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschicht .	101

4.18. XAS–LD–Signal an der Co–Kante von 20 nm dicken SCIO Dünnsfilmen auf den maximal verspannenden (001) <sub>pc</sub> orientierten Substraten GdScO <sub>3</sub> und NdGaO <sub>3</sub> . . . . .	103
4.19. Abhängigkeit der Aufspaltungsbreiten $\Delta e_g$ und $\Delta t_{2g}$ von der tetragonale Verzerrung $d_{\text{out-of-plane}}/a_{\text{pc}}^{\text{substrat}}$ und Bestimmung der magnetisch leichten Achse der SCIO Dünnsfilme auf den maximal verspannenden (001) <sub>pc</sub> orientierten Substraten GdScO <sub>3</sub> und NdGaO <sub>3</sub> . . . . .	104
4.20. HAXPES Spektren des Valenzbandes (VB) von Sr <sub>2</sub> CoIrO <sub>6</sub> Dünnsfilmen auf GdScO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> und NdGaO <sub>3</sub> und einer Goldreferenz in vertikaler Geometrie bei $T = 80$ K . . . . .	107
4.21. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der (111) <sub>pc</sub> orientierten Sr <sub>2</sub> CoIrO <sub>6</sub> Dünnsfilme mit und ohne SrTiO <sub>3</sub> Schutzschicht im Vergleich zum Bulk . . . . .	109
4.22. Temperaturabhängigkeit der Abweichung $\Delta\rho^{(T)}/\rho_{\text{VRH}}^2(T)$ des in Abbildung 4.21 (b) gezeigten (111) <sub>pc</sub> orientierten SCIO Dünnsfilms auf (111) <sub>c</sub> SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	110
4.23. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der Verspannungsserie der (001) <sub>pc</sub> SCIO Dünnsfilme . . . . .	112
4.24. Visualisierung der durch das externe Magnetfeld $\mu_0 H$ ge- triebenen Reorientierung der 3d Elektronen Spins des Co's im Fall der epitaktischen Verspannung und dessen Einfluss auf den transversalen Widerstand $R$ . . . . .	115
4.25. Visualisierung des Spin–Flip Übergangs (a) $\rightarrow$ (b) beim Überschreiten des Spin–Flip–Feldes $H_f$ . . . . .	119
4.26. Simulation der Feldabhängigkeit des Magnetowiderstands beim Spin–Flip Übergang . . . . .	120
4.27. Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands für Sr <sub>2</sub> CoIrO <sub>6</sub> Dünnsfilme unter epitaktischer Zugspannung in- kl. Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter . . . . .	122
4.28. Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands für Sr <sub>2</sub> CoIrO <sub>6</sub> Dünnsfilme unter kompressiver Druckspannung inkl. Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter im Szenario der schwachen AFM–Kopplung . . . . .	124

4.29. Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands für $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschichten unter kompressiver Druckspannung inkl. Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter im Spin-Flip/Flop Szenario . . . . .	126
4.30. Gegenüberstellung der Feldabhängigkeit des Magnetowi- derstands innerhalb der beiden Szenarien im Fall des $\text{SrTiO}_3$ Substrats bei $T = 2\text{ K}$ . . . . .	129
5.1. Visualisierung der Feldabhängigkeit der out-of-plane Magnetisierung im Fall kompressiver Druckspannung auf Basis der beiden Szenarien . . . . .	136
A.1. Technische Zeichnung der Van der Pauw Schattenmaske .	139
A.2. Technische Zeichnung der Kontaktpad Schattenmaske . .	140
B.1. Experimentell bestimmte isotrope XAS Spektren bei $T = 300\text{ K}$ ohne Abzug des $\text{Co}^{2+}$ Fremdphasensignals . . .	142
B.2. XAS-LD-Signal an der Co-Kante von 20 nm dicken SCIO Dünnschichten auf unterschiedlichen $(001)_{\text{pc}}$ orientierten Substraten ( $\text{DyScO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ und LSAT) . . . . .	144



# Tabellenverzeichnis

2.1. Zusammenfassung der beobachteten B-Platz Ordnungen unterschiedlichster Doppelperowskitkompositionen . . . .	14
3.1. Charakteristische Wellenlängen einer Kupferanode . . . .	42
4.1. Kristallographische Parameter der verwendeten Substrate	77
4.2. Korrelation zwischen Schichtdicke und deponierter Lösungsmenge . . . . .	81
4.3. Poissonzahlen einiger Perowskite und Doppelperowskite .	85
4.4. Substratabhängige Aufspaltung $\Delta e_g$ und $\Delta t_{2g}$ der $e_g$ - und $t_{2g}$ -Level . . . . .	102
4.5. Aus HAXPES Messungen bestimmte spektroskopische Band- lücke $\Delta E$ zwischen Valenzband und Fermienergie . . . . .	106



# Kapitel 1

## Einleitung

Mechanische Verspannungen, oder noch allgemeiner gesagt, physikalischer und oder chemischer Druck, können die elektronischen und magnetischen Eigenschaften vieler Materialien maßgeblich beeinflussen. So führt hydrostatischer Druck beispielsweise in der Klasse der Eisenpniktide zur Unterdrückung der antiferromagnetischen Ordnung und in Folge dessen zur Supraleitung [4–6]. Innerhalb dieser klassischen Druckexperimente limitiert, neben dem eigentlichen Stempelaufbau der typischerweise genutzten Druckzellen, vorallem die Größe der Probenkammer die erreichbaren hydrostatischen Drücke, sowie die maximal nutzbare Probengröße und die daran geknüpften möglichen Experimente. Oftmals werden daher isoelektronische Dotierungen genutzt, um über die Variation der Ionengröße einen ähnlichen Effekt wie in den hydrostatischen Druckexperimenten zu erzielen, wie Klingner *et al.* am Beispiel des  $\text{Yb}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$  eindrucksvoll zeigten [7].

Epitaktische Dünnschichten eines Materialsystems stellen eine weitere Möglichkeit dar, um gezielt richtungsabhängige physikalische Drücke auszuüben, wobei, bedingt durch die Art des Druckes (biaxiale Verspannung), andere Effekte als im hydrostatischen Fall eintreten können. So zeigte die Gruppe um Han *et al.* beispielsweise, dass epitaktische Zugspannungen, also quasi negativer und damit unerreichbarer hydrostatischer Druck, in FeTe Dünnschichten zu einem supraleitenden Grundzustand führen [8].

Verbindet man diese Manipulationsmöglichkeit noch mit der Klasse der oxidischen Perowskite, so ist man im Fokus aktueller Forschung angelangt [9]. Innerhalb dieser Klasse eröffnen epitaktische Verspannungen und künstliche Überstrukturen über das komplexe Wechselspiel der verschiedenen Freiheitsgrade der Gitter- und elektronischen Struktur, nämlich der Verwebung von Spinstruktur, Ladungstransfer und Polarisierbarkeit der Orbitale, einen Zugang zu einer Vielzahl an neuen physikalisch interessanten Phasen. Wobei das Hauptaugenmerk dabei seit einiger Zeit auf der Klasse der Iridate liegt, da die Spin–Bahn–Wechselwirkungsenergien der  $5d$  Elektronen in Iridium basierten Übergangsmetalloxiden gegenüber den  $3d$  und  $4d$  Verwandten immer größer, gleichermaßen die Korrelationsenergien  $U$  aber wegen der ausgedehnteren Orbitale immer geringer werden und somit in die Größenordnung der Spin–Bahn–Wechselwirkungsenergien geraten. In Folge dessen werden zur Beschreibung des physikalischen Grundzustands Spin–Bahn–Wechselwirkungen immer relevanter und können zur Bildung eines halb gefüllten  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Bands beziehungsweise eines  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Pseudospins führen, der in Kombination mit einem (gebuckelten) Honigwabengitter einen möglichen Kandidaten zur Realisierung des Kitaev Modells [10] darstellt [9, 11].

Im  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  konnte die Gruppe um Kim *et al.* beispielsweise kürzlich erst zeigen, dass durch die Bildung eines schmalen  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Bands bereits ein sehr moderates Hubbard  $U$  zur Aufspaltung dessen in oberes und unteres Hubbardband ausreicht und damit ein Spin–Bahn gekoppelter Mott–Isolator realisiert wird [12]. Ebenfalls ganz aktuell sind die Ergebnisse der Gruppe um Matsuno *et al.*, die in vollverspannten Bilagen aus  $\text{SrIrO}_3$  und  $\text{SrRuO}_3$  auf  $(001)_c$  orientierten  $\text{SrTiO}_3$  einen grenflächengetriebenen topologischen Halleffekt beobachteten [13]. Daher bilden  $\text{SrIrO}_3$  und die darauf aufbauenden künstlichen Kombinationen mit anderen Perowskiten die perfekte Materialklasse, um faszinierende neuartige Physik zu finden und deren Verspannungsabhängigkeit zu untersuchen.

Einerseits bietet die Metallorganische Aerosol Depositions Technik (MAD) in der Ausbaustufe Atomlagenepitaxie (siehe Abschnitt 3.1.2) zwar bereits heute die Möglichkeit solche künstlichen Überstrukturen zu wachsen, wie Jungbauer *et al.* an Trilagen von  $3d$  Übergangsmetalloxiden [14] und einem künstlichen Aufbau der Ruddlesden–Popper Serie des



Srortiumtitanates bis  $n = 4$  [15] gezeigt haben. Andererseits können geordnete Doppelperowskite durch ihre bereits vorhandene natürliche Ordnung (siehe Abschnitt 2.1.2) als Prototypsysteme zur Kombination verschiedenster Übergangsmetalloxide genutzt werden.

Zielsetzung dieser Arbeit war daher die erstmalige Synthese eines Iridium basierten Doppelperowskites mittels MAD Technik, wobei die Wahl auf das natürlich in NaCl-Struktur geordnete  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  fiel, da die Gruppe um Hae-Young Kee *et al.* ausgehend von der Bandstruktur des  $\text{SrIrO}_3$  im künstlich in Lagenordnung erzeugten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (ähnlich zu Abbildung 2.6 (b)) einen möglichen Kandidaten für einen starken topologischen Isolator vorraus sagten [16]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das natürlich geordnete  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  keinen topologischen Isolator realisiert, da eine elektronische Rekonstruktion stattfindet, bei der die Co und Ir Ionen gegenüber den Ursprungsperowskiten ( $\text{SrCoO}_3$  und  $\text{SrIrO}_3$ ) ihre Valenzen ( $4+ \mapsto 3+$  respektive  $4+ \mapsto 5+$ ) ändern.

Durch die antiferromagnetischen Ordnung des Co-Untergitters [1–3] wird jedoch im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  eine Verspannungsreihe motiviert, da in anderen (Doppel-) Perowskiten bereits gezeigt werden konnte, dass sich die magnetischen Eigenschaften durch richtungsabhängige epitaktische Verspannungen modifizieren lassen [17, 18]. Innerhalb dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese Modifikationsmöglichkeit im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ebenfalls besteht und dass die daran geknüpfte Rotation der magnetisch leichten Achse einen direkten Einfluss auf den transversalen Magnetowiderstand bei tiefsten Temperaturen hat.

### **Aufbau dieser Arbeit**

Zu Beginn dieser Arbeit sollen in Kapitel 2 die Grundlagen zum Verständnis des Wachstums und der Physik verspannter perowskitischer Dünnschichten geschaffen werden. Hierfür werden aufbauend auf einer Einführung in die Klasse der (Doppel-)Perowskite die Grundlagen des Schichtwachstums vorgestellt, wobei unter anderem ein besonderes Augenmerk auf dem Einfluss kohärenter epitaktischer Zug- und Druckspannungen gelegt werden soll. Eine Einführung in die relevanten magnetoresistiven Effekte bildet als Grundlage für die spätere Diskussion der feldabhängigen Transportmessungen den Abschluss dieses Kapitels.

Im sich anschließenden Kapitel 3 sollen die physikalischen Grundlagen aus Kapitel 2 durch die Vorstellung der genutzten experimentellen Methoden ergänzt werden. Ausgehend von der Probenpräparation werden hierfür zunächst die Methoden zur Strukturanalyse vorgestellt, die zur Sicherstellung der Phasenreinheit und des Verspannungstransfers zwischen Substrat und Dünnschicht benötigt werden, bevor eine Darstellung der experimentellen Methoden zur Analyse der magnetischen und elektronischen Eigenschaften dieses Kapitel vervollständigt.

Aufbauend auf den physikalischen und experimentellen Grundlagen wird im Folgenden Kapitel 4 zunächst das Materialsystem  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  als Prototypsystem eingeführt und mögliche Einflüsse epitaktischer Verspannungen motiviert, um anschließend die Ergebnisse der strukturellen Analysen vorzustellen. Die sich hieran anknüpfende Vorstellung und Interpretation der magnetischen Eigenschaften, die direkt mittels Magnetometrie sowie indirekt mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie gemessen wurden, beruht auf einem in Kapitel 2 bereits eingeführten Modell der tetragonalen Verzerrung des Sauerstoffoktaeders um das B-Platz Ion. Anschließend werden die temperaturabhängigen elektrischen Transporteigenschaften auf Basis der Messungen des Valenzbandes mittels harter Röntgenphotoelektronenspektroskopie vorgestellt, bevor eine Darstellung und Diskussion (inklusive Modellentwicklung) der verspannungs- und feldabhängigen Magnetowiderstandsdaten dieses Kapitel abschließt.

Kapitel 5 dient zum einen der Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit, zum anderen aber auch der Vorstellung von Verifikationsmöglichkeiten für das im Magnetotransport von kompressiv verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten favorisierte Spin-Flip Szenario. Die Anwendungstechnisch und Wissenschaftlich interessanteste Methode beruht dabei auf der *in-situ* Manipulation des Verspannungsstatus durch die Verwendung eines geeigneten piezoelektrischen Substrats. Mit einem kurzen Ausblick auf andere, Iridium basierte Doppelperowskite wird diese Arbeit dann enden.

# Kapitel 2

## Physikalische Grundlagen

Übergangsmetalloxide in (Doppel-)Perowskit-Struktur, zu denen das in dieser Arbeit untersuchte  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  gehört, und deren künstliche Kombination miteinander in unterschiedlichsten artifiziellen Heterostrukturen zeigen, wegen des komplexen Wechselspiels verschiedenster Freiheitsgrade, faszinierende neuartige Physik [12, 19–30]. Wegen ihrer zusätzlich zu meist vorhandenen Stabilität an Luft rücken Sie mehr und mehr in den Fokus aktueller Forschung. Durch die Synthese des Materials als Dünnschicht lassen sich neben den bereits genannten artifiziellen Heterostrukturen auch Verspannungseffekte studieren, die ebenfalls einen Einfluss auf die elektronische und magnetische Struktur des Materials haben können, wie in Kapitel 4 dieser Arbeit am Prototypsystem  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  gezeigt wird.

Dieses Kapitel soll sich den physikalischen Grundlagen hierfür widmen und ausgehend von den Übergangsmetalloxiden über die (kubische) Perowskite-Struktur zunächst die Klasse der Doppelperowskite einführen. Anschließend soll über die Grundlagen des Schichtwachstums der Einfluss von Epitaxie auf die Verspannung des Systems diskutiert werden. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Einführung in die für das untersuchte System relevanten magnetoresistiven Effekte (AMR<sup>1</sup> und WAL<sup>2</sup>), so dass in Abschnitt 4.6.1 dieser Arbeit ein Modell zur Beschreibung und Anpassung der Feldabhängigkeit des elektrischen Transports (siehe Abschnitt 4.6) unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur  $T_N$  aufgesetzt werden kann.

<sup>1</sup>Abkürzung aus dem Englischen: anisotropic magnetoresistance

<sup>2</sup>Abkürzung aus dem Englischen: weak anti-localisation



## 2.1. Übergangsmetalloxide und die elektronische Struktur der (Doppel-)Perowskite

Nach Definition der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (kurz: IUPAC) gehören zu den Übergangsmetallen die Elemente der Gruppen 3 – 12 des Periodensystems der Elemente (siehe Abbildung 2.1), das heißt die Elemente, die eine teilweise gefüllte oder gerade abgeschlossene  $d$ -Unterschale haben [31]. Kombiniert man diese mit Sauerstoff erhält man die Klasse der Übergangsmetalloxide, die wegen des komplexen Wechselspiels verschiedenster Freiheitsgrade der Gitter- und elektronischen Struktur (nämlich Verwebung von Spinstruktur, Ladungstransfer und Polarisierbarkeit der Orbitale) eine Vielzahl an interessanten physikalischen Eigenschaften zeigen [19]. Diese können sowohl elektrischer als auch magnetischer Natur sein; um nur einige Beispiele zu nennen:

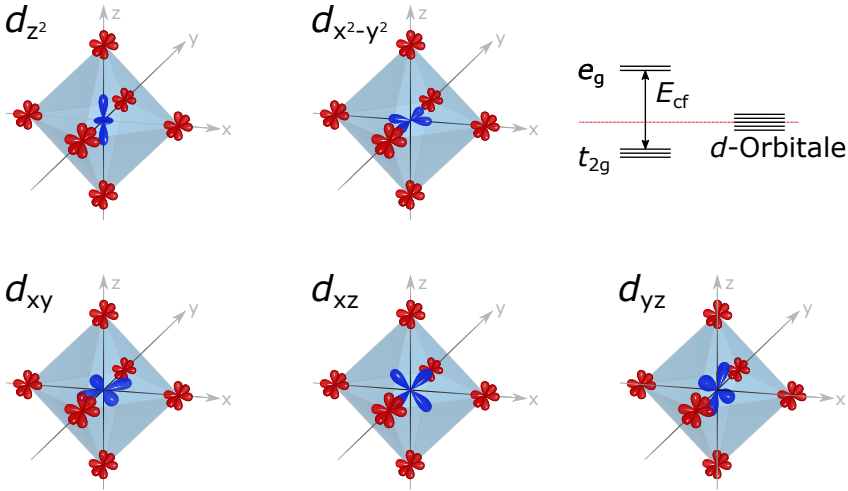
- Hochtemperatursupraleitung ( $T_C \approx 35$  K) in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  [20].
- Unkonventionelle Supraleitung in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [21].
- Kollotaler Magnetowiderstand in  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  [32].
- Metall-Isolator-Übergang in  $\text{V}_2\text{O}_3$  bei  $T_{\text{MI}} \approx 150$  K [33].
- Ferrimagnetismus in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [34].

21 <b>Sc</b> Scandium 44.956	22 <b>Ti</b> Titan 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.942	24 <b>Cr</b> Chrom 51.996	25 <b>Mn</b> Mangan 54.938	26 <b>Fe</b> Eisen 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933	28 <b>Ni</b> Nickel 58.693	29 <b>Cu</b> Kupfer 63.546	30 <b>Zn</b> Zink 65.409
39 <b>Y</b> Yttrium 88.906	40 <b>Zr</b> Zirkon 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.906	42 <b>Mo</b> Molybdän 96.94	43 <b>Tc</b> Technetium 97.91	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.92	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silber 107.858	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411
57 <b>La</b> Lanthan 138.906	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantal 180.948	74 <b>W</b> Wolfram 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.21	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.22	78 <b>Pt</b> Platin 195.078	79 <b>Au</b> Gold 196.967	80 <b>Hg</b> Quecksilber 200.59
89 <b>Ac</b> Actinium 227.028	104 <b>Rf</b> Rutherfordium 261.109	105 <b>Db</b> Dubnium 262.114	106 <b>Sg</b> Seaborgium 263.118	107 <b>Bh</b> Bohrium 262.123	108 <b>Hs</b> Hassium 270	109 <b>Mt</b> Meitnerium 268	110 <b>Ds</b> Darmstadtium 281	111 <b>Rg</b> Roentgenium 280	112 <b>Cn</b> Copernicium 277

**Abb. 2.1.:** Elemente die nach IUPAC zu den Übergangsmetallen zählen.

- Spin–Bahn gekoppeltes Mott–Isolator–Verhalten in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [12].
- Unkonventionelles (Nicht–Fermiflüssigkeits) Verhalten im elektrischen Widerstand  $\rho(T) \propto T^{3/2}$  ( $2\text{ K} < T < 25\text{ K}$ ) im  $\text{CaRuO}_3$  [22].
- Unkonventionelles Verhalten des elektrischen Widerstands in  $\text{RuO}_2$   $\rho(T) \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-0,345}$  bei tiefsten Temperaturen (mK–Skala) [35].

Ausschlaggebend für diese zum Teil neuartigen Effekte sind in der Regel die  $d$ –Elektronen des Übergangsmetallions in Kombination mit dessen elektronischer Umgebung (Darstellung der  $d$ –Orbitale in oktaedrischer Sauerstoffkoordination in Abbildung 2.2).



**Abb. 2.2.:** Schematische Darstellung der  $d$ –Orbitale (blau) in oktaedrischer Sauerstoffkoordination ( $p$ –Orbitale dessen in rot).

Die Orbitale  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  bilden die  $e_g$  Elektronen und werden aufgrund der Kristallfeldaufspaltung energetisch angehoben, die anderen drei Orbitale bilden die  $t_{2g}$  Gruppe und sind im oktaedrischen Kristallfeld energetisch abgesenkt.

### 2.1.1. Die (kubische) Perowskit–Struktur

Im Folgenden soll die Auswirkung der elektronischen Umgebung anhand der kubischen Perowskit–Struktur diskutiert werden, da in dieser, be-

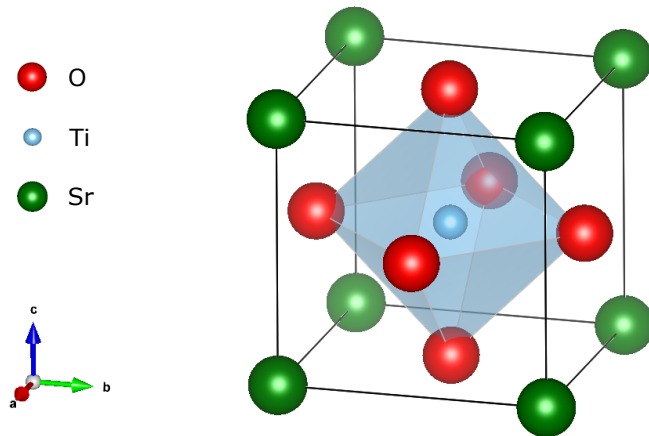
ziehungsweise in dessen verzerrter oder gestapelter<sup>3</sup> Form, viele der in der aktuellen Forschung untersuchten Übergangsmetalloxide kristallisieren, wie zum Beispiel  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [37],  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  [38], das in dieser Arbeit untersuchte  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  [39], sowie die Hochdruckphase von  $\text{SrIrO}_3$  [40] und auf Mangan basierende Verbindungen der Form  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{etc.}$  und  $\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [41].

Abbildung 2.3 visualisiert die ideale kubische Perowskit-Struktur, die im einfachsten Fall durch die Summenformel  $\text{ABO}_3$  beschrieben wird, am Beispiel des Prototypsystems  $\text{SrTiO}_3$ . Das Übergangsmetallion (Ti)

---

<sup>3</sup>Spezielle Stapelfolgen:

- (i) Die **Ruddlesden-Popper Serie** entsteht durch Stapelung der kubischen Perowskit-Einheitszelle in  $[001]_c$  Richtung bei gleichzeitiger Einfügung einer extra AO-Lage (inklusive eines halbzahligen Versatz in  $[110]_c$  Richtung der in  $[001]_c$  Richtung folgenden kubischen Einheitszellen) nach  $n$  Wiederholungen [36].
- (ii) B-Platz geordnete **Doppelperowskite** entstehen durch alternierende Stapelung der B-Platzionen in  $[111]_c$  Richtung. Details hierzu sind in Abschnitt 2.1.2 zu finden.



**Abb. 2.3.:** Darstellung der idealen kubischen Perowskit-Struktur am Beispiel des  $\text{SrTiO}_3$ . Visualisiert mit VESTA [42] basierend auf kristallographischen Daten aus ICDD PDF 00-005-0634 [43].

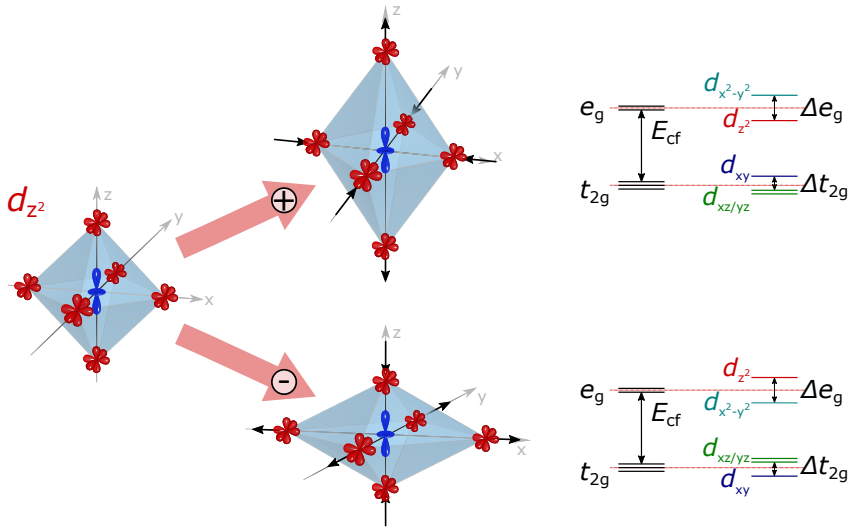
Das Übergangsmetallion (Ti) sitzt in der Einheitszelle zentral auf dem B-Platz und ist von einem Sauerstoff-Oktaeder (rot-blau) umgeben. Das Oktaeder wiederum ist von einem Kubus umgeben auf dessen Ecken sich die A-Platz Ionen (Sr) befinden.

sitzt in der Einheitszelle zentral auf dem B-Platz und ist von einem Sauerstoff-Oktaeder umgeben, welches wiederum selbst von einem Kubus umgeben ist, auf dessen Ecken sich die A-Platz Ionen (Sr) befinden. Hierdurch werden die  $d$ -Orbitale des Übergangsmetallions wie in Abbildung 2.2 gezeigt oktaedrisch vom Sauerstoff koordiniert. Durch den unterschiedlichen Überlapp der  $d$ -Orbitale des Übergangsmetallions mit den Sauerstoff  $p$ -Orbitalen kommt es zur partiellen Aufhebung der Entartung der  $d$ -Orbitale. Die drei unter  $t_{2g}$  zusammengefassten Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  haben einen deutlich geringeren Überlapp mit den Sauerstoff  $p$ -Orbitalen als die unter  $e_g$  zusammengefassten Orbitale  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ . Infolgedessen ist die Coulombabstoßung bei den  $t_{2g}$ -Orbitalen geringer als bei den  $e_g$ -Orbitalen, wodurch es zu einer Aufspaltung der fünf entarteten  $d$ -Niveaus in zwei energetisch höher ( $e_g$ ) und drei energetisch tiefer liegende ( $t_{2g}$ ) Niveaus kommt [44]. Dieser Effekt ist in der Literatur als Kristallfeld- oder Ligandenfeldaufspaltung bekannt.

Liegt nun keine perfekte Symmetrie bei der Koordination vor, sondern wird das Oktaeder zum Beispiel tetragonal durch eine längere  $c$ - als  $a$ -Achse verzerrt, so spaltet das obere zweifach entartete  $e_g$ -Niveau in zwei und die dreifach entarteten unteren  $t_{2g}$ -Niveaus in ein zweifach entartetes und ein weiteres Niveau auf [19] (siehe Abbildung 2.4). Als Ursachen für die tetragonale Verzerrung kommen im wesentlichen zwei Effekte in Frage:

- (1) **Biaxiale Verspannung** in der Oktaederebene durch beispielsweise voll verspanntes epitaktisches Wachstum als Dünnschicht auf einem Substrat mit einer positiven oder negativen Gitterfehlpassung (siehe Abschnitt 2.2.3).
- (2) In einem System mit High-Spin Konfiguration und vier Elektronen in den  $d$ -Orbitalen (zum Beispiel HS  $\text{Mn}^{3+}$  mit  $[\text{Ar}]3d^4$ ) kann eine spontane Verzerrung des Oktaeders zu einem Gewinn an Coulombenergie führen, der die Kosten der elastischen Verzerrung des Oktaeders kompensiert [44]. Dieser Effekt ist unter dem Namen **Jahn-Teller-Effekt** [45] bekannt.





**Abb. 2.4.:** Darstellung des Einflusses einer tetragonalen Verzerrung durch beispielsweise positive und negative Gitterfehlpassung zwischen Dünnschichtmaterial und Substrat (siehe Abschnitt 2.2.3) am Beispiel des  $d_{z^2}$ -Orbitals im oktaedrischen Kristallfeld.

**Positive Gitterfehlpassung** induziert eine in-plane Kompression und out-of-plane Elongation des Oktaeders, wodurch der Überlapp des  $d_{z^2}$ -Orbitals mit den Sauerstoff  $p$ -Orbitalen verringert wird und es dadurch zur Energieabsenkung kommt.

Im Fall der **negativen Gitterfehlpassung** wird der Überlapp erhöht und es kommt zur einer Energieerhöhung.

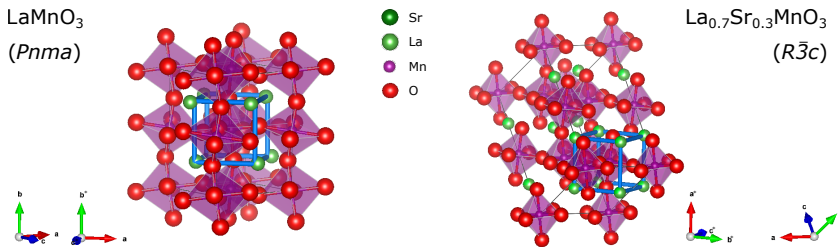
## Verzerrte Perowskitstrukturen – Der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor

Neben der bereits im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten tetragonalen Verzerrung der idealen kubischen Perowskit-Struktur existieren noch weitere verzerrte Modifikationen dieser, wobei Art und Grad der Verzerrung im wesentlichen von den Radien  $r_i$  der beteiligten Ionen abhängt, wie Victor Mordechai Goldschmidt bereits 1926 zeigte [46]. Über den nach ihm benannten Goldschmidt'schen Toleranzfaktor (hier für Perowskite der Summenformel  $\text{ABO}_3$ )

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (2.1)$$

der ein Maß für die Fehlpassung zwischen den AO und BO<sub>2</sub> Ebenen<sup>4</sup> darstellt, lässt sich eine Vorhersage über Art und Ausmaß der Verzerrung tätigen [46, 47]. Für einen Toleranzfaktor nahe  $t \approx 1.00$  wird die kubische Perowskit-Struktur realisiert, die über die rhomboedrisch (Raumgruppe:  $R\bar{3}c$ ,  $0.96 < t < 1$ ) verzerrte in die orthorhombisch (Raumgruppe:  $Pnma$ ,  $t < 0.96$ ) verzerrte Struktur übergeht [47]. Dabei wird, wie in Abbildung 2.5 zusehen ist und in [50] beschrieben wird, durch Verdrehung und Verkipfung der BO<sub>6</sub> Oktaeder die Fehlpassung zwischen den AO und BO<sub>2</sub> Ebenen kompensiert. Typischerweise wird zur leichteren experimentellen Handhabung im Zuge dessen ein pseudo kubisches Untersystem ( $a^*, b^*, c^*$ ) eingeführt (siehe hellblaue Zelle in Abbildung 2.5), dessen Einheitszelle zwar nicht mehr die Koordinationssymmetrie des B-Platz Ions korrekt beschreibt, aber dessen Einheitszelle genau eine formale Einheit ABO<sub>3</sub> enthält und somit im Fall von geringen Verzerrungen eine gute Approximation des Systems darstellt. Überschreitet der Toleranzfaktor den Wert 1.00 wesentlich ( $t > 1.00$ ) ist das A-Platz Ion zu klein, um die Fehlpassung zwischen den AO und BO<sub>2</sub> Ebenen durch Rotation und Verkipfung der Sauerstoffoktaeder auszugleichen, und es formen sich in der Regel hexagonale Strukturen anstelle der (verzerrten) Perowskit-Struktur [27].

<sup>4</sup>Die AO und BO<sub>2</sub> Ebenen sind in Abbildung 2.3 in  $[001]_c$  Richtung zu erkennen und bauen in periodischer Abfolge den kubischen Perowskit auf.



**Abb. 2.5.:** *Links:* Darstellung der orthorhombisch verzerrten Perowskit-Struktur am Beispiel des LaMnO<sub>3</sub> ( $t = 0.95$ ).

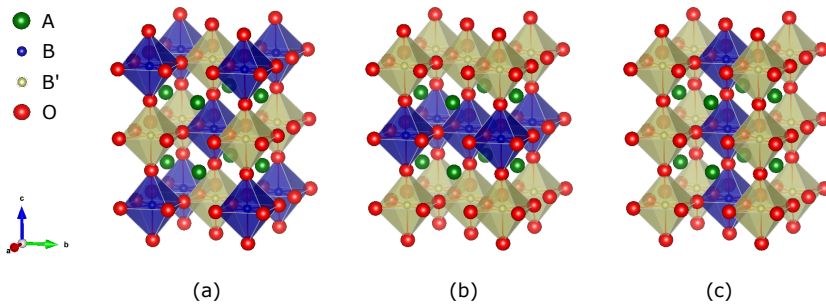
*Rechts:* Darstellung der rhomboedrisch verzerrten Perowskit-Struktur am Beispiel des La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> ( $t = 0.98$ )

Visualisierung mittels VESTA [42] basierend auf kristallographischen Daten aus [48] (LaMnO<sub>3</sub>) und [49] (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>). In beiden Fällen kann ein pseudo kubisches Untersystem ( $a^*, b^*, c^*$ ) definiert werden, dessen Einheitszelle in hellblaue gezeigt ist.

### 2.1.2. Die Klasse der geordneten Doppelperowskite

Zur Manipulation der physikalischen Eigenschaften von oxidischen Perowskiten ( $\text{ABO}_3$ ) wird in der aktuellen Forschung in der Regel der A- oder der B-Platz des untersuchten Materials dotiert [27], um so beispielsweise die ferromagnetische Ordnungstemperatur  $T_c = 160 \text{ K}$  ( $x = 0$ ) im  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  bis zu  $T_c = 0 \text{ K}$  zu unterdrücken ( $x \approx 0.8$ ) und somit durch quantenkritische Phänomene Zugang zu neuartiger Physik zu erhalten [51].

Findet die Dotierung auf dem B-Platz statt und werden dabei die Hälfte der B-Platz Ionen durch B'-Ionen ersetzt ( $\text{B}:\text{B}' = 1:1$ ), so können die B- und B'-Ionen sich entweder statistisch und damit ungeordnet im Kristall anordnen oder aber eine der in Abbildung 2.6 gezeigten geordneten Kristallstrukturen ausbilden und somit in die Klasse der geordneten  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  Doppelperowskite fallen [27]. Am häufigsten stellt sich dabei die alternierende Anordnung der B-Platz Ionen in alle drei Raumrichtungen ein (siehe Abbildung 2.6 (a), Beispielsystem:  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  [52]), gefolgt von lagenweiser Anordnung der B-Platz Ionen (siehe Abbildung 2.6 (b), Beispielsystem:  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  [53]) und in seltenen Fällen (bei gleichzeitiger 1:1 Ersetzung des A-Platz Ions) säulenweiser Ordnung der B-Platz Ionen (siehe Abbildung 2.6 (c), Beispielsystem:  $\text{NdSrMn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  [54]) [27].



**Abb. 2.6.:** Darstellung der in  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  Doppelperowskiten beobachteten Ordnungstypen (a) NaCl-, (b) Lagen- und (c) Säulen-Ordnung. Abbildung nach Prog. Solid State Ch., **43**, S. Vasala und M. Karppinen,  *$\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  perovskites: A review*, S. 36, Copyright (2015) [27], mit Erlaubnis von Elsevier.

## Ausschlaggebende Faktoren für das Einstellen einer natürlichen B–Platz Ordnung in der Klasse der $A_2BB'O_6$ Doppelperowskite

Betrachtet man die Entropie eines Doppelperowskites, so ist jede der natürlich auftretenden B–Platz Ordnungen, wie sie in Abbildung 2.6 gezeigt sind und in großer Zahl bereits experimentell beobachtet wurden, energetisch ungünstiger als eine statistische und damit ungeordnete Anordnung der B– und B'–Ionen in der klassischen Perowskit–Struktur [27]. Als treibende Kraft hinter den zum Teil hochgradig B–Platz geordneten Doppelperowskiten konnten daher im wesentlichen zwei andere energetische Beiträge identifiziert werden [27]:

### (1) Valenzunterschied $\Delta Z_B$ der B–Platz Ionen

B–Platz Ionen mit Valenz– und damit Ladungsunterschied können durch alternierende Anordnung Coulombenergie gewinnen, wodurch der Entropieverlust im geordneten Doppelperowskit kompensiert werden kann (typischerweise  $\forall$  B–Platz–Kombinationen mit  $\Delta Z_B \geq 2$ ) [27].

### (2) Differenz der B–Platz Ionenradii $\Delta r_B$

Je größer der Unterschied zwischen den Ionenradii der B–Platz Ionen ist, desto größer wird die Gitterverspannungen bei statistischer

**Tab. 2.1.:** Zusammenfassung der beobachteten B–Platz Ordnungen unterschiedlichster  $A_2BB'O_6$  Doppelperowskitkompositionen. Tabelle aus Prog. Solid State Ch., **43**, S. Vasala und M. Karppinen, *A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> perovskites: A review*, S. 36, Copyright (2015) [27], mit Erlaubnis von Elsevier.

$\Delta Z_B$	Verbindung	Ordnung
0	$A_2^{2+}B^{4+}B'^{4+}O_6$	Ungeordnet für $\Delta r_B < 0.17 \text{ \AA}$ , dann geordnet
	$A_2^{3+}B^{3+}B'^{3+}O_6$	Ungeordnet
2	$A_2^{1+}B^{4+}B'^{6+}O_6$	Geordnet
	$A_2^{2+}B^{3+}B'^{5+}O_6$	Ungeordnet $\rightarrow$ Partiiell geordnet $\rightarrow$ Geordnet (mit steigendem $\Delta r_B$ )
	$A_2^{3+}B^{2+}B'^{4+}O_6$	Die meisten Verbindungen mindestens partiell geordnet
4	$A_2^{2+}B^{2+}B'^{6+}O_6$	Die meisten Verbindungen sehr gut geordnet
	$A_2^{3+}B^{1+}B'^{5+}O_6$	Geordnet
6	$A_2^{2+}B^{1+}B'^{7+}O_6$	Geordnet

Anordnung dieser, wodurch die entropisch ungünstigere geordnete Doppelperowskit-Struktur bevorzugt wird (typischerweise  $\forall$  Kombinationen mit  $\Delta r_B > 0.2 \text{ \AA}$ ) [27].

Basierend auf diesen energetischen Beiträgen sind in Tabelle 2.1 die im Experiment beobachteten Ordnungszustände der unterschiedlichen Doppelperowskitkompositionen  $A_2BB'O_6$  in Abhängigkeit von  $\Delta Z_B$  und  $\Delta r_B$  zusammengefasst.

## 2.2. Epitaktische Schichten

Das Schichtwachstum kann nach Donald L. Smith [55] grob in sechs Teilschritte gegliedert werden, wobei die ersten vier Schritte

- (1) Adsorption der Moleküle auf die Oberfläche,
- (2) Oberflächendiffusion der Moleküle auf dieser,
- (3) Ausbildung von Bindungen zwischen den adsorbierten Molekülen untereinander und mit dem Substrat und
- (4) Bildung kritischer Keime / Keimgrößen

vor allem mikroskopischer Natur sind, wohingegen die beiden letzten Schritte

- (5) Wachstum dickerer Schichten – Ausbildung von Struktur und Morphologie und
- (5) Interdiffusion von Filmmaterial in das Substrat und vice versa

eine Kombination von makroskopischen und mikroskopischen Prozessen ist. Diese Teilschritte sollen, bis auf den letzten, im Folgenden näher beleuchtet und auch der Einfluss der Gitterfehlpassung  $f$  diskutiert werden, die eine charakteristische Größe für die Passqualität zwischen Substrat- und Filmmaterial ist und damit ein Maß für den Verspannungsgrad im voll verspannten Zustand darstellt (siehe Abschnitt 2.2.3). Da in dieser Arbeit die Metallorganische Aerosol Deposition (kurz: MAD) Methode (siehe Abschnitt 3.1) zur Präparation der Dünnschichten genutzt wurde, sind in den folgenden Beschreibungen mit Molekülen immer die bereits oxidierten Metallionen  $MO_y$  der acetylacetonate Prekursoren  $M(acac)_z \cdot xH_2O$  nach der Pyrolysereaktion (siehe Abschnitt 3.1.1) gemeint.

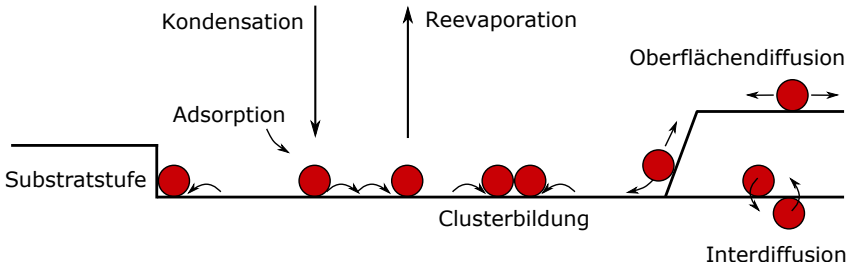
### 2.2.1. Mikroskopische Prozesse

Nähert sich ein Molekül aus der Gasphase heraus der Oberfläche des Substrates, so erfährt es aufgrund von Wechselwirkungen mit dessen Oberflächenmolekülen im Abstand einiger Ångström eine attraktive Kraft, wodurch das Molekül auf die Substratoberfläche adsorbieren kann [55]. Thermisch aktiviert können die adsorbierten Moleküle aber auch wieder reevaporieren, so dass für die Abscheidung des Filmes die Kondensationsrate  $R_r$  größer als die Reevaporationsrate  $J_v$  sein muss. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (kurz: CVD), die der MAD-Methode sehr ähnlich ist, kann der Nettostrom  $J_r = R_r - J_v$  für ein einkomponentiges System mit Hilfe von

$$J_r = J_i \cdot \left[ \frac{\delta}{1 + \frac{\nu_{od}}{\nu_{or}} \cdot \exp\left(-\frac{E_r - E_d}{RT_s}\right)} \right] - J_v(T_s) \quad (2.2)$$

abgeschätzt werden [55]. Wobei  $J_{i,v}$  der Molekülfluss auf, beziehungsweise von der Oberfläche,  $\delta$  die Einfangwahrscheinlichkeit,  $\nu_{od,or}$  der Frequenzfaktor von Desorption und chemischer Bindung,  $E_{d,r}$  die zu den beiden Prozessen gehörigen molaren Energien,  $R$  die Gaskonstante und  $T_s$  die Substrattemperatur ist.

Deutlich zu erkennen ist der Einfluss der Substrattemperatur, der dazu führt, dass im sehr häufig auftretenden Aktivierungsfall ( $E_r - E_d > 0$ ) eine gewisse Mindesttemperatur benötigt wird, damit die Schicht überhaupt wachsen kann [55]. Im Fall der verwendeten MAD-Methode ist dies



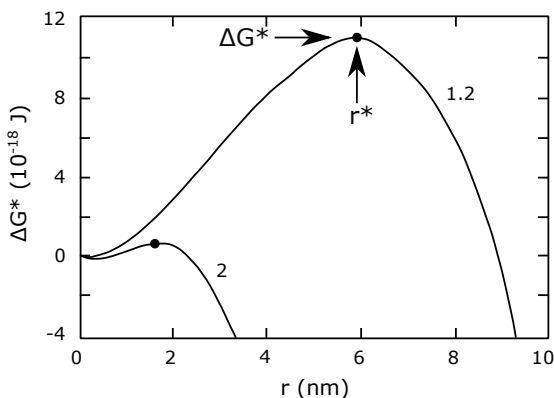
**Abb. 2.7.:** Schematische Darstellung der atomaren Prozesse während und vor der Keimbildung auf der Oberfläche. Abbildung nach Rep. Prog. Phys., **47**, J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbrück, *Nucleation and growth of thin films.*, S. 404, Copyright (1984) [56], mit Erlaubnis von IOP Publishing.

ebenso der Fall, weshalb die hohe Substrattemperatur nicht nur zum Start der Pyrolysereaktion benötigt wird, sondern auch das Schichtwachstum an sich ähnlich zum Fall der oben diskutierten CVD-Methode hierdurch erst ermöglicht wird.

Nach Adsorption der Moleküle auf die Substratoberfläche sind diese nicht an ihre Adsorptionsplätze gebunden, sondern können sich über Diffusionsprozesse auf der Substratoberfläche bewegen, somit Cluster bilden und sich an spezielle Stellen wie zum Beispiel einer Substratstufe oder einem Defekt anlagern, wo mehr Bindungen zum Substrat aufgebaut werden können [55]. Eine epitaktische Anlagerung<sup>5</sup> ist ebenfalls möglich [55]. Abbildung 2.7 fasst schematisch die möglichen Prozesse an der Substratoberfläche zusammen.

Da die Änderung der Gibbschen freien Enthalpie  $\Delta G$  pro Cluster aus einem Volumenterm ( $\propto -r^3$ ) und einem Oberflächenterm ( $\propto +r^2$ ) zusammengesetzt ist und eine Änderung des Clusters spontan nur in Richtung  $-d(\Delta G)/dr$  verläuft, sind die sich bildenden Cluster jedoch noch nicht stabil, sondern müssen erst eine gewisse kritische Größe  $r^*$  überschreiten [55]. Ist die kritische Keimgröße  $r^*$  erst einmal überschritten, so wächst der Keim solange weiter, wie Material nachgeführt wird. Abbildung 2.8 zeigt schematisch für Wasser die Gibbsche freie Enthalpie  $\Delta G$  und die kritische Keimgröße  $r^*$  für zwei verschiedene Übersättigungen. Deutlich zu erkennen ist die Abhängigkeit der kritischen Keimgröße von den sogenannten Wachstumsparametern, zu denen im Fall des

<sup>5</sup>Eine nähere Erläuterung der epitaktischen Anlagerung steht in Abschnitt 2.2.3.



**Abb. 2.8:**

Klassisches Nukleationsverhalten von Wasser für zwei verschiedene Übersättigungsverhältnisse (● zeigt die kritische Keimgröße an)

Abbildung aus [55] mit Erlaubnis von McGraw-Hill Education.

Dünnschichtwachstums vor allem die Substrattemperatur, die Wechselwirkungsenergie der Clustermoleküle untereinander und die Rate der über Oberflächendiffusion ankommenden adsorbierten Moleküle zählen.

### 2.2.2. Die Wachstumsmodi – Makroskopische Prozesse

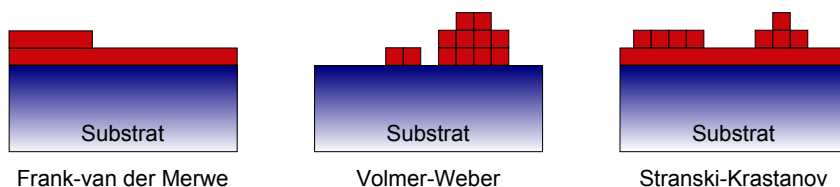
Thermodynamik und Kinetik der adsorbierten Moleküle spielen daher eine wichtige Rolle bei der Keimbildung. Jedoch hängt die eigentliche Wachstumsmode der Schicht vor allem vom Verhältnis der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Film, sowie deren separate Oberflächenspannungen ab. Es wird dabei zwischen den drei Wachstumsmoden

- (1) Lagenwachstum (Frank-van der Merwe Wachstum),
- (2) Inselwachstum (Volmer-Weber Wachstum) und
- (3) Stranski-Krastanov Wachstum

differenziert, dessen charakteristisches Aussehen schematisch in Abbildung 2.9 gezeigt ist.

Beim Frank-van der Merwe Wachstum ist die Bindung zwischen adsorbierten Molekülen und Substrat deutlich stärker als unter den adsorbierten Molekülen selbst, was wiederum dazu führt, dass zunächst eine Monolage vervollständigt wird bevor die nächste begonnen wird [55]. Basierend auf dieser Tatsache wird die Frank-van der Merwe Mode oft auch als 2D Wachstum bezeichnet und ist die zum künstlichen Aufbau artifizier Überstrukturen benötigte Wachstumsmode.

Ist die Bindungsstärkensituation genau anders herum, so ist ein 3D Wachstum energetisch günstiger. Dies manifestiert sich in der Volmer-Weber-Mode durch Ausbildung sogenannter 3D Inseln, bei denen die



**Abb. 2.9.:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmoden. Abbildung nach Interface Sci., **1**, J.H. Van Der Merwe, *Theoretical considerations in growing uniform epilayers*, S. 78, Copyright (1993) [57], mit Erlaubnis von Springer Nature.



nächste Monolage bereits begonnen wird, obwohl die vorherige noch nicht geschlossen ist [55].

Die letztgenannte Wachstumsform (Stranski-Krastanov) ist eine Kombination der beiden vorher genannten, bei der es zunächst günstiger ist eine oder zwei Monolagen vollständig im Lagenwachstum zu schließen, bevor bedingt durch einen energetischen Umbruch in das Inselwachstum gewechselt wird [55]. Für weiterführende, detailliertere Informationen sei auf [55, 56] verwiesen.

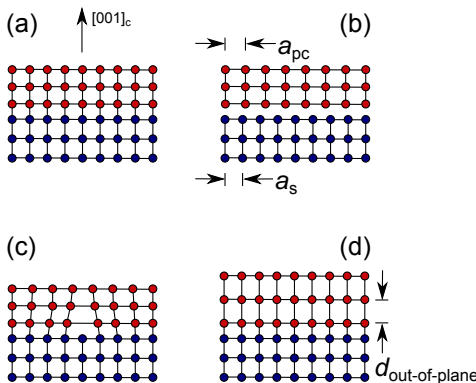
### 2.2.3. Gitterfehlpassung und epitaktische Verspannungen

Als Kenngröße für Passqualität von Schicht und Substrat wird die Gitterfehlpassung  $f$  verwendet, die als Differenz der in-plane Gitterkonstanten von Schicht  $a_e$  und Substrat  $a_s$ , normiert auf den Mittelwert der beiden definiert ist [55]:

$$f = \frac{a_e - a_s}{(a_e + a_s)/2} \approx \frac{a_e - a_s}{a_s} \quad (2.3)$$

Abhängig von der Größe der Gitterfehlpassung können vier Klassen von Grenzflächen unterschieden werden:

- (a) Kohärent ohne Verspannung,
- (b) Inkohärent,
- (c) Semikohärent und
- (d) Kohärent mit Verspannung,



**Abb. 2.10:**

Verschiedene von der Gitterfehlpassung abhängige Klassen von Grenzflächen.

- (a) Kohärent ohne Verspannung
- (b) Inkohärent
- (c) Semikohärent
- (d) Kohärent mit Verspannung

Abbildung nach [55] mit Erlaubnis von McGraw-Hill Education.

die schematisch in Abbildung 2.10 für einen Dünnfilm mit einfach kubischer Symmetrie auf einem einfach kubischen Substrat mit  $[001]_c$ -Orientierung gezeigt sind.

Passen die Gitterkonstanten von Schicht und Substrat perfekt überein, wie es beispielsweise beim homoepitaktischen Wachstum der Fall ist, so spricht man von einer kohärenten Grenzfläche ohne Verspannungen, bei der die Periodizität der Kristallstruktur vom Substrat in die Schicht fortgesetzt wird [55].

Wird nun die Gitterkonstante der Schicht zunehmend größer (kleiner), das heißt wird die Gitterfehlpassung  $f \gtrless 0$ , bei Beibehaltung der chemischen Bindung zwischen Schicht und Substrat, so kann sich das Schichtsystem dennoch zunächst unter Entstehung von Verspannungen dem Substratgitter anpassen [55]. Diese Anpassung geschieht durch eine Stauchung / Streckung ( $f > 0$  /  $f < 0$ ) der in-plane Gitterkonstante auf die Gitterkonstante des Substrates (siehe Abbildung 2.10 (d)), was wiederum zu einer Streckung / Stauchung der out-of-plane Gitterkonstante  $d_{\text{out-of-plane}}$  führt, die im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie bei Kenntnis der Materialkonstanten (Poissonzahl  $\nu$  und Elastizitätsmodul  $E$ ) voraus gesagt werden kann. In homogenen, isotropen Materialien gilt, unter Vernachlässigung von Scherkräften ( $\sigma_{i,j} = 0 \ \forall \ i \neq j$ ), das verallgemeinerte Hook'sche Gesetz [58, 59]

$$\begin{aligned} E\epsilon_x &= \sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z) \\ E\epsilon_y &= \sigma_y - \nu(\sigma_z + \sigma_x) \\ E\epsilon_z &= \sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y) \end{aligned} \tag{2.4}$$

wobei  $\epsilon_i = (l_i - l_{i,0})/l_{i,0}$  die Dehnung der Körperkante  $l$  in Richtung  $i$  von  $l_{i,0}$  auf  $l_i$  beschreibt. Im Fall von epitaktisch voll verspannten Dünnfilmen<sup>6</sup> verschwindet die out-of-plane Komponente  $\sigma_z$  der Spannung. Unter diesen Bedingungen kann das Gleichungssystem (2.4) zu

$$\epsilon_z = \frac{\nu}{\nu - 1} (\epsilon_x + \epsilon_y) \tag{2.5}$$

---

<sup>6</sup>Wobei in diesem Fall (pseudo) Kubus auf (pseudo) Kubus Wachstum in  $[001]_{pc}$  Richtung angenommen wird.

vereinfacht werden. Da aufgrund des voll verspannten Zustands und der kubischen Symmetrie die in-plane Komponenten des Dehnungstensors  $\underline{\epsilon}$  gleich groß sind und sich aus den (pseudo) kubischen Gitterkonstanten des Substrats und des Dünnsfilms zu

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \frac{a_{\text{pc}}^{\text{substrat}} - a_{\text{pc}}}{a_{\text{pc}}} \quad (2.6)$$

ergeben, ist die out-of-plane Gitterkonstante  $d_{\text{out-of-plane}}$  über Gleichung (2.5) und (2.6) an die beiden Gitterkonstanten der Systeme geknüpft und ergibt sich damit durch

$$d_{\text{out-of-plane}} = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \cdot a_{\text{pc}} - \frac{2\nu}{1 - \nu} \cdot a_{\text{pc}}^{\text{substrat}} \quad (2.7)$$

Diese Wachstumsmode fällt daher unter die Klasse der kohärenten Grenzflächen mit Verspannungen.

Weitere Erhöhung der Gitterfehlpassung führt zur Erhöhung der Verspannungsenergie an der Grenzfläche, die, sobald sie einen kritischen Wert überschreitet, dazu führt, dass sogenannte „Misfitversetzungen“ zum Abbau der Verspannung ausgebildet werden [55]. Diese Misfitversetzungen einer semikohärenten Grenzfläche können unterschiedlicher Natur sein, in Abbildung 2.10 (c) ist beispielhaft eine Stufenversetzung gezeigt.

Im Fall inkohärenter Grenzflächen sind die chemischen Bindungen zwischen Schicht und Substrat sehr schwach. Dies führt dazu, dass das Filmsystem quasi ohne Verspannung auf dem Substrat „schwimmt“ [55] und die Periodizität des Substrates daher nicht übernimmt. Der selbe Fall kann eintreten, wenn die Gitterfehlpassung zu groß wird, somit die Gitterperiodizitäten von Schicht und Substrat überhaupt nicht übereinstimmen und dies auch durch Misfitversetzungen nicht mehr sinnvoll kompensiert werden kann.

Übernimmt der aufwachsende Film aufgrund einer gewissen Passqualität (geringe Gitterfehlpassung) die kristallographische Ordnung des einkristallinen Substratmaterials, das heißt Orientierung und Gitterstruktur stimmen überein, so spricht man von epitaktischen Wachstum. Sind innerhalb einer Schicht mehrere kristallographische Orientierungen auszumachen, spricht man von polykristallinem Wachstum.

## 2.3. Magnetoresistive Effekte

Unter dem Stichwort „magnetoresistive Effekte“ werden in der aktuellen Forschung sämtliche Effekte zusammengefasst, bei denen ein von außen angelegtes magnetisches Feld  $\mu_0 \vec{H} \neq 0$  eine Änderung des elektrischen Widerstands bewirkt. Neben dem, bereits 1857 durch Thomson in den ferromagnetischen Materialien Eisen und Nickel beobachteten, anisotropen Magnetowiderstand (AMR) [60] sind hier vor allem die für die industrielle Anwendung wichtigen Entdeckungen des Tunnelmagnetowiderstands (TMR) in 1975 [61] und des Riesenmagnetowiderstands (GMR) in 1988 (Fert und Grünberg, Nobelpreis in 2007) [62] zu nennen, die eine Miniarisierung der Strukturgrößen von modernen Festplatten ermöglichten und somit zu einem drastischen Anstieg der Speicherkapazität führten.

Ebenfalls, aber vor allem aus wissenschaftlicher Sicht, sehr wichtig waren die von Shubnikow und de Haas in 1930 erstmals in Bismut zusätzlichen zum ordinären Magnetowiderstand<sup>7</sup> beobachteten Oszillationen des Magnetowiderstands, die durch die quantisierte Kondensation der im  $\vec{k}$ -Raum erlaubten Elektronenzustände auf sogenannte Landau-Zylinder ausgelöst werden [63]. Mit dem von Lifshitz und Kosevich formulierten Mechanismus können die Shubnikov-de-Haas-Oszillationen zur experimentellen Untersuchung des Fermi-Körpers (Extremalbahnen) und zur Bestimmung der effektiven Masse  $m^*$  der Ladungsträger genutzt werden [64] und bilden somit einen Grundbaustein zum Verständnis neuartiger physikalischer Effekte in komplexen neuartigen Verbindungen.

Eine vollständige Auflistung und Vorstellung der bekannten magnetoresistiven Effekte würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen, so dass an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur, beispielsweise [44, 63–67], verwiesen sei. Da das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  aber antiferromagnetisch ordnet [1–3] (siehe auch Abschnitt 4.1) und nach [44] diese Ordnung durch eine Superposition zweier zueinander antiferromagnetisch orientierter ferromagnetischer Untergitter beschrieben werden kann, sollen im Folgenden zunächst die physikalischen Grundlagen des zu erwartenden AMR-Effekts beleuchtet werden. Im sich anschließenden Abschnitt 2.3.2 soll, bedingt durch die starke Spin-Bahn-

---

<sup>7</sup>Der ordinäre Magnetowiderstand sollte proportional zu  $(\mu_0 H)^2$  im Mehrbandsystem verlaufen.

Wechselwirkung im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ , die schwache Anti-Lokalisierung (WAL) als möglichen Quanteneffekt zur Modellierung der Feldabhängigkeit des von der Magnetisierungsrichtung  $\vec{m}$  unabhängigen Beitrags  $a_{11}(\vec{H})$  des AMR-Effekts (siehe Gleichung (2.13)) vorgestellt werden.

### 2.3.1. Der anisotrope Magnetowiderstand

In ferromagnetischen Materialien beobachtete Thomson 1857 [60] erstmals eine Abhängigkeit des elektrischen Widerstands  $\rho$  von der relativen Orientierung zwischen Magnetisierungsrichtung  $\vec{m} = \vec{M}/|\vec{M}|$  und Richtung der Stromdichte  $\vec{j} = \vec{J}/|\vec{J}|$ , wobei heute bekannt ist, dass in der Regel für  $\vec{m} \parallel \vec{j}$  ein maximaler Widerstand  $\rho_{\parallel}$  und für  $\vec{m} \perp \vec{j}$  ein minimaler Widerstand  $\rho_{\perp}$  auftritt [65]. Der mikroskopische Mechanismus des AMR-Effekts beruht dabei auf der spinpolarisierten Streuung der Ladungsträger an der asymmetrischen Ladungsverteilung der lokalisierten magnetischen Momente als Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung [66,68].

Phänomenologisch motiviert soll dem Ansatz von Birss [69] und Muduli *et al.* [70] gefolgt werden und die Komponenten des Widerstandstensors  $\rho$ , der die Stromdichte  $\vec{J}$  mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  über  $\vec{E} = \rho \cdot \vec{J}$  verknüpft, als Potenzreihe der Komponenten  $m_i$  der Magnetisierungsrichtung entwickelt werden [71]:

$$\rho_{ij} = a_{ij} + \sum_{k=1}^3 a_{ijk} m_k + \sum_{(l,k)=1}^3 a_{ijkl} m_k m_l + \dots \quad (2.8)$$

Die hierbei auftretenden Entwicklungskoeffizienten  $a_{ij} \dots$  müssen nach [72] und [73] die Symmetrie des Kristallsystems widerspiegeln und daher invariant unter sämtlichen Symmetrietransformationen  $\mathcal{S}$  der zugehörigen Punktgruppe sein. Daher können mit der Matrixdarstellung  $S$  der Generatoren der Punktgruppe über die folgenden Beziehungen

$$a_{ij} = \sum_{(o,p)=1}^3 S_{io} S_{jp} a_{op}$$

$$a_{kij} = \sum_{(o,p,q)=1}^3 \det(S) S_{kq} S_{io} S_{jp} a_{qop}$$

$$a_{kl ij} = \sum_{(o,p,q,r)=1}^3 \det(S)^2 S_{kq} S_{lr} S_{io} S_{jp} a_{qrop} \quad (2.9)$$

die von Null verschiedenen Elemente der Entwicklungskoeffizienten bestimmt werden [73]. Anschließend kann der Widerstandstensor aus Gleichung (2.8) aufgrund von Onsagers Theorem [69] in einen geraden, symmetrischen

$$\rho_{ij}^s = \frac{1}{2}(\rho_{ij} + \rho_{ji}) \quad (2.10)$$

und einen ungeraden, antisymmetrischen

$$\rho_{ij}^a = \frac{1}{2}(\rho_{ij} - \rho_{ji}) \quad (2.11)$$

Beitrag zerlegt werden, wobei der (anti)symmetrische Beitrag zusammen mit dem assoziierten elektrischen Feld  $E^s$  ( $E^a$ ) den generalisierten Magnetowiderstand (Hall Effekt) darstellt [72]. Ausgehend von der idealen kubischen Perowskit-Struktur<sup>8</sup> mit  $O_h$  Symmetrie führt eine tetragonale Verzerrung entlang der  $[001]_c$  Richtung zu einer Symmetrierniedrigung und damit zur Punktgruppe  $D_{4h}$ . Bei einem in  $[100]_{pc}$  Richtung angelegten Strom  $\vec{J} = J \cdot (1 \ 0 \ 0)$  ergibt sich in  $D_{4h}$  Symmetrie für den generalisierten Magnetowiderstand damit:

$$\begin{aligned} \rho_{11}^s(\vec{H}, \vec{m}) &= a_{11}(\vec{H}) + \\ &+ \vec{m}^T(\vec{H}) \cdot \begin{pmatrix} a_{1111}(\vec{H}) & 0 & 0 \\ 0 & a_{2211}(\vec{H}) & 0 \\ 0 & 0 & a_{3311}(\vec{H}) \end{pmatrix} \cdot \vec{m}(\vec{H}) + \dots \end{aligned} \quad (2.12)$$

Da in der Literatur in der Regel nur die Winkelabhängigkeit  $\rho_{ij}^s(\Theta = \angle(\vec{m}, \vec{J}))$  des Magnetowiderstands bei festem Feld  $|\mu_0 \vec{H}| \geq \mu_0 H_S \Rightarrow \vec{m} \parallel \vec{H}$  bestimmt wird, ist über die genaue Form der Feldabhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten  $a_{ij\dots}(\vec{H})$  nicht viel bekannt. Lediglich Limmer *et al.* zeigten an (Ga,Mn)As Dünnschichten in [71] und [73], dass die ex-

---

<sup>8</sup>Realisiert zum Beispiel im  $\text{SrTiO}_3$  (siehe Abschnitt 2.1.1).

perimentell bestimmten Messkurven<sup>9</sup> gut mit nur einem einzigen, direkt feldabhängigen Beitrag  $a_{ij}(\vec{H})$  und ansonsten feldunabhängigen Entwicklungskoeffizienten  $a_{klj}...$  beschrieben werden können. Das in Abschnitt 4.6.1 dieser Arbeit aufgesetzte Modell zur Beschreibung und Anpassung der Feldabhängigkeit des elektrischen Transports von voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur (siehe Abschnitt 4.6) basiert daher auf folgender Variante von Gleichung (2.12):

$$\rho_{11}^s(\vec{H}) \approx a_{11}(\vec{H}) + \underbrace{\vec{m}^T(\vec{H}) \cdot \begin{pmatrix} a_{1111} & 0 & 0 \\ 0 & a_{2211} & 0 \\ 0 & 0 & a_{3311} \end{pmatrix}}_{=: \mathcal{A}} \cdot \vec{m}(\vec{H}) \quad (2.13)$$

### 2.3.2. Die schwache Anti-Lokalisierung

Da das untersuchte Materialsystem  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  keine perfekte B-Platzordnung (nur  $\sim 87\%$  geordnet [39] (siehe auch Abschnitt 4.1)) aufweist, liegt somit in jedem Dünnschicht dieser Arbeit intrinsisch ein natürlicher Grad an Unordnung vor. Bedingt durch erste Arbeiten von Anderson aus dem Jahre 1958, in denen er zeigte, dass Leitungselektronen ab einem kritischen Unordnungsgrad räumlich lokalisiert sind [74], motiviert dies wegen der starken Spin-Bahnwechselwirkung der Streuzentren die schwache Anti-Lokalisierung (WAL) als möglichen Quanteneffekt zur Modellierung der Feldabhängigkeit des von der Magnetisierungsrichtung  $\vec{m}$  unabhängigen Beitrags  $a_{11}(\vec{H})$  des AMR-Effekts (siehe Gleichung (2.13)). Hierfür werden zunächst über ein anschauliches Modell von Bergmann [75, 76] die Widerstandskorrekturen aufgrund der schwachen (Anti-) Lokalisierung in zweidimensionalen Systemen eingeführt, um damit dann die phänomenologische Feldabhängigkeit der WAL zu beschreiben.

Für eine feldtheoretische Betrachtung der Leitfähigkeitskorrekturen durch Lokalisierungseffekte sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur beispielsweise [77–80] verwiesen, aus denen auch die abschließende Gleichung (2.17) zur Feldabhängigkeit der WAL entnommen wurde.

<sup>9</sup>Limmer *et al.* zeigten dies nicht nur für die Entwicklungskoeffizienten im Magnetowiderstand, sondern auch für die im generalisierten Hall Effekt.

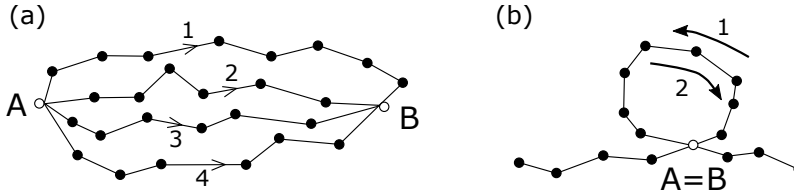
## Das Bergmann'sche Modell – Teil I Lokalisierung

In dem von Bergmann in den Ortsraum übersetzten Modell diffundieren Elektronen mit Impulszustand  $\vec{k}$  von einem Punkt A zu einem Punkt B und werden dabei an den Gitterdefekten des Systems gestreut (siehe Abbildung 2.11) [76]. Diese Streuprozesse finden, sofern sie innerhalb einer gewissen Zeitspanne<sup>10</sup>  $\tau_\phi$  erfolgen, elastisch statt, so dass die gestreute Elektronenwelle ihre Phasenkohärenz behält [76] und es damit zu Interferenzeffekten zwischen den verschiedenen Pfaden von A  $\rightarrow$  B (siehe Abbildung 2.11 (a)) kommt [65]. Knüpft man an jeden möglichen Pfad  $i$  eine Wahrscheinlichkeitsamplitude  $A_i$ , so ist die Wahrscheinlichkeit  $W$ , das Elektron in Punkt B anzutreffen, nach [65] gegeben durch:

$$W = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^* \quad (2.14)$$

Der zweite Summand in Gleichung (2.14) beschreibt die Interferenzeffekte der unterschiedlichen Pfade von A  $\rightarrow$  B und ist klassisch betrachtet aufgrund der unendlich vielen und unterschiedlich langen Diffusionspfade null [65]. Quantenmechanisch von besonderer Bedeutung ist der in Abbildung 2.11 (b) gezeigte Spezialfall, bei dem ein Elektron in seinen Ausgangspunkt zurückgestreut wird [65] und somit die komplexen Wahrscheinlichkeitsamplituden der beiden Pfade 1 und 2 wegen der Symmetrie im Impulsraum gleich sind [76]. Ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung ist die

<sup>10</sup>Stark temperaturabhängig. Bei Helium-Temperatur kann ein Elektron beispielsweise tausende elastische Streuprozesse erfahren, bevor es inelastisch gestreut wird [76].



**Abb. 2.11.:** (a) Schematische Darstellung möglicher Diffusionspfade eines Elektrons von A nach B im Ortsraum.

(b) Schematische Darstellung eines mit sich selbst interferierenden Diffusionspfads.

Schwarze Punkte stellen in beiden Abbildungen elastische Streuprozesse dar. Abbildung nach [65].



quantenmechanische Wahrscheinlichkeit  $W_{\text{QM}}$  gegenüber dem klassischen Fall  $W_{\text{kl}}$  um Faktor 2 erhöht, wodurch es zur räumlichen (schwachen) Lokalisierung des Elektrons kommt und als Folge dessen der Widerstand ansteigt [65].

### Das Bergmann'sche Modell – Teil II Spin–Bahn–Wechselwirkung

In Teil I des Modells von Bergmann wurden nur Streuprozesse betrachtet, bei denen der Elektronenspin erhalten bleibt [75] und es somit, da die (Bahn-) Wellenfunktionen der beiden Streupfade in Phase sind, zur konstruktiven Interferenz der beiden Pfade 1 und 2 kommt [76]. Da die Gitterdefekte bei dem in dieser Arbeit untersuchten Materialsystem  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  aber im wesentlichen durch die intrinsischen Co/Ir B–Platzfehlbesetzungen gebildet werden, findet die Streuung der Elektronen wegen der starken Spin–Bahn–Wechselwirkung der Streuzentren nicht mehr spinerhaltend statt, so dass die Elektronenspins der beiden Durchlaufrichtungen gegeneinander um den Winkel  $\Delta\varphi$  verdreht werden [76]. Die in Gleichung (2.14) verwendete Wahrscheinlichkeitsamplitude  $A_i$  sammelt daher einen zusätzlichen komplexen Beitrag ( $\propto -i\vec{K}_i \cdot \vec{S}$ ) auf, welcher in Kombination mit der mittleren Spinrotation von  $\Delta\varphi = 2\pi$  zur destruktiven Interferenz<sup>11</sup> und damit zur Widerstandsabnahme durch Anti-Lokalisierung des Elektrons führt [76].

### Das Bergmann'sche Modell – Teil III Externe Magnetfelder

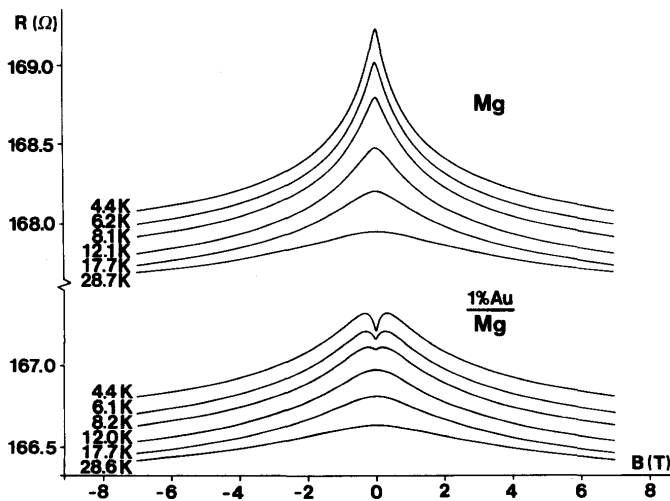
Interferenzeffekte, wie es die zur (Anti-) Lokalisierung führenden Rückstreuprozesse des Elektrons aus Teil I und II des Modells darstellen, sind vor allem dann interessant, wenn durch externe Einwirkungen die Phasenbeziehung zwischen den beiden Streupfaden und damit dessen Auswirkungen ( $R_{\nearrow}$  beziehungsweise  $R_{\searrow}$ ) manipuliert werden kann. Im Fall von geladen Teilchen wie dem Elektron lässt sich diese Manipulation besonders einfach durch ein äußeres Magnetfeld  $\mu_0\vec{H}$  erreichen [76]. Die zusätzliche Phasenverschiebung  $\Delta\varphi_{\text{H}}$  ergibt sich nach [81] durch:

$$\Delta\varphi_{\text{H}} = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \quad (2.15)$$

<sup>11</sup>Hierbei sei beachtet, dass der Spin eines Elektrons um den Winkel  $4\pi$  gedreht werden muss, um das Elektron in seine alte Spinfunktion und damit zur konstruktiven Interferenz zu bringen [76].

wobei  $\Phi_0 = hc/2e$  das magnetische Flussquant und  $\Phi = \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{A}$  der magnetische Fluss durch die vom Rückstreuprozess aufgespannte Fläche  $\vec{A}$  ist, die nach Bergmann [76] abgeschätzt werden kann.

Ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung wird für  $H > H_\phi = \hbar/4eD\tau_\phi$  die Lokalisierung der Elektronen durch diese zusätzliche Phase vermindert, so dass der elektrische Widerstand im magnetischen Feld  $R(H)$  kleiner als im Nullfeld ist [76]. Eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung führt im Fall der schwachen Anti-Lokalisierung nun zunächst zur einer Reduktion der Dephasierung der Elektronenspins und damit zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands, bevor wie im Fall der schwachen Lokalisierung die zusätzliche magnetische Phase im Bahnmoment zu einer Reduktion des elektrischen Widerstands führt [76]. Beide Effekte sind beispielhaft in Abbildung 2.12 gezeigt.



**Abb. 2.12.:** Magnetowiderstand eines dünnen Mg Films ohne und mit einer hunderstel Atomlage Au als Beispiel für schwache Lokalisierung/Anti-Lokalisierung. Abbildung aus Phys. Rep., 107, G. Bergmann, *Weak localization in thin films*, S. 15, Copyright (1984) [75], mit Erlaubnis von Elsevier.

### Explizite Magnetfeldabhängigkeit aus feldtheoretischer Sicht

Erste feldtheoretische Betrachtungen der WAL stammen von Hikami, Larkin und Nagaoka (HLN) [79] und wurden 1980 noch in Streuzeitnotation durchgeführt. Heute ist es üblicher den von HLN genutzten Streu-

zeiten  $\tau_i$  über die Beziehung

$$H_i = \frac{\hbar}{4eD\tau_i} \quad (2.16)$$

assoziierte magnetische Felder  $H_i$  zuzuordnen [82], wobei  $D$  eine Diffusionskonstante ist. Basierend hierauf formulierte Dresselhaus die Leitfähigkeitskorrektur  $\Delta_{\text{WAL}}\sigma(H)$  von HLN auf die in dieser Arbeit genutzte Form um [80]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{WAL}}\sigma(H) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} & \left[ \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{H_{\text{tr}}}{H}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{H_2}{H}\right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2}\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{H_\phi}{H}\right) - \frac{1}{2}\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{H_4}{H}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

$\Psi$  ist hierbei die Digamma-Funktion,  $H_{\text{tr}}$  das durch Unordnung induzierte Transportstreu Feld,  $H_\phi$  das inelastische Streufeld und  $H_2 = H_\phi + 2H_{\text{so}}^x + 2H_{\text{so}}^z$  und  $H_4 = H_\phi + 4H_{\text{so}}^x$  sind Kombinationen aus inelastischem Streufeld und den Komponenten des Spin-Bahn-Wechselwirkungsstreu Felds  $H_{\text{so}}^i$  [80].

Wegen der am Anfang dieses Abschnitts angesprochenen intrinsischen Unordnung im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ist es sinnvoll, den Grenzwert von Gleichung (2.17) für infinitesimal kleine Transportstreuzeiten  $\tau_{\text{tr}} \rightarrow 0$  und damit  $H_{\text{tr}} \rightarrow \infty$  zu betrachten. Ebenfalls sinnvoll ist die Näherung isotroper Spin-Bahn-Wechselwirkungsstreu Felder (dass heißt  $H_{\text{so}}^x = H_{\text{so}}^z = H_{\text{so}}$ ) womit sich auf Basis von Gleichung (2.17) für die Magnetoleitfähigkeit folgendes ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(H) &= \Delta_{\text{WAL}}\sigma(H) - \Delta_{\text{WAL}}\sigma(H = 0 \text{ Oe}) \\ &= \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \frac{3}{2} \cdot \mathcal{F}\left(\frac{H}{4H_{\text{so}} + H_\phi}\right) - \frac{1}{2} \cdot \mathcal{F}\left(\frac{H}{H_\phi}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\mathcal{F}(x) := \ln(x) + \Psi(1/2 + 1/x) \quad (2.19)$$

Für den Magnetowiderstand  $MR(\mu_0 H) = (R(H) - R(0 \text{ Oe}))/R(0 \text{ Oe})$  einer Schicht mit Schichtdicke  $d$  folgt damit [82]:

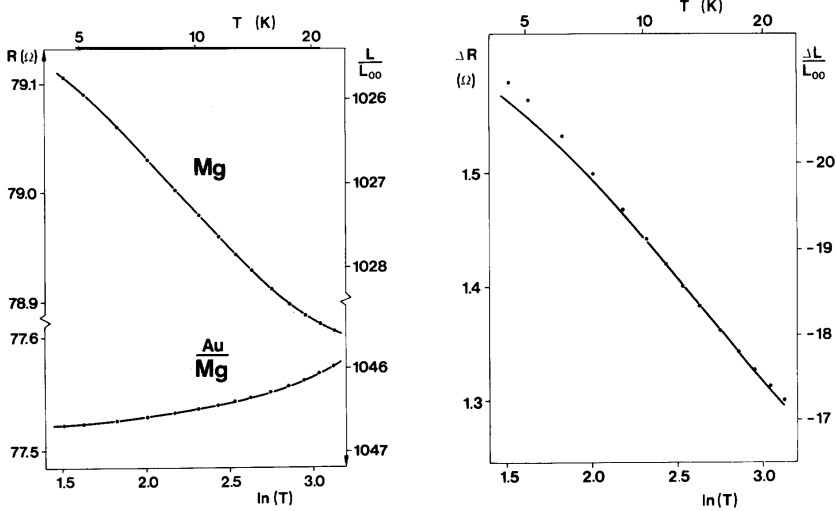
$$MR(\mu_0 H) = \frac{1}{1 + \rho(0 \text{ Oe})/d \cdot \Delta\sigma(H)} - 1 \quad (2.20)$$

## Temperaturabhängigkeit der schwachen Anti-Lokalisierung

Neben der Feldabhängigkeit der schwachen Anti-Lokalisierung soll an dieser Stelle auch kurz dessen Temperaturabhängigkeit diskutiert werden, welche bereits 1979 von Anderson, Abrahams und Ramakrishnan in [83] vorgestellt wurde. Hierfür zeigt Abbildung 2.13 den Einfluss der schwachen Anti-Lokalisierung (ausgelöst durch eine dünne Goldschicht) auf die elektrischen Transporteigenschaften eines  $d = 8.4 \text{ nm}$  dicken Magnesiumundünnsfilms. Deutlich zu erkennen ist die durch Anti-Lokalisierung der Elektronen bedingte Reduktion des elektrischen Widerstands bei tiefsten Temperaturen, die gut durch

$$\Delta R = R_{\text{QM}} - R_{\text{KI}} = -R_{\text{KI}}^2 \cdot \Delta\sigma = -R_{\text{KI}}^2 \cdot p \cdot \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.21)$$

beschrieben werden kann [65, 75, 83].  $R_{\text{QM}}$  ( $R_{\text{KI}}$ ) ist dabei der elektrische Widerstand unter (ohne) Berücksichtigung der Anti-Lokalisierungseffekte,  $p$  ein vom Streumechanismus abhängiger Faktor, der zwischen 1 und 4 [65] liegt, und  $T_0$  ein temperaturunabhängiger Skalierungsfaktor.



**Abb. 2.13.:** Links: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands  $R$  eines dünnen Mg Films mit und ohne 25 % einer Atomlage Au.

Rechts: Temperaturabhängigkeit der Differenz  $\Delta R$  der beiden links gezeigten Messungen ( $\bullet$ ) im Vergleich zur theoretischen Kurve (—) nach Gleichung (2.21).

Abbildung aus Phys. Rep., **107**, G. Bergmann, *Weak localization in thin films*, S. 44, Copyright (1984) [75], mit Erlaubnis von Elsevier.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl experimenteller Methoden zur Präparation und Analyse der physikalischen, sowie strukturellen Eigenschaften der hergestellten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten genutzt, deren Beschreibung sich dieses Kapitel widmen soll. Die unkonventionelle Herstellungsmethode mittels Metallorganischer Aerosol Deposition (MAD) [84, 85] ist dabei genau so im Fokus, wie die durch Luftempfindlichkeit der Proben nötig werdende Strukturierung durch *in-situ* Lithographie und Sputtern. Klassische ( $\theta$ - $2\theta$  und Röntgenreflektometrie (XRR)), sowie weiterführende ( $\theta$ - $2\theta$  unter  $\Psi \neq 0^\circ$ , Polfiguren und Reziproke Raumkarten (RSM)) Röntgenbeugungsexperimente in Verbindung mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Ramanspektroskopie erlauben Rückschlüsse auf die strukturellen Eigenschaften des im Bulk teilweise B-Platz geordneten Doppelperowskites [39] und bilden somit die Grundlage für temperatur- und feldabhängige Messungen der magnetischen sowie physikalischen Eigenschaften mittels MPMS und PPMS. Weiterführend wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe um Prof. Dr. Liu-Hao Tjeng und Dr. Chun-Fu Chang vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden die elektronische Struktur mittels weicher Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) am NSRRC (Taiwan) und mittels harter Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HAXPES) am SPring8 (Japan) untersucht.



### 3.1. Metallorganische Aerosol Deposition

Die Metallorganische Aerosol Deposition (MAD) ist eine unkonventionelle, vakuumfreie Methode zur Herstellung von oxidischen Dünnschichten. Erstmals, wobei es zu diesem Zeitpunkt noch als aerosolbasiertes *MOCVD*-Verfahren betitelt wurde, tauchte das Verfahren 1990 in [84] auf. Eine detailliertere Darstellung der von Prof. Dr. Vasily Moshnyaga *et al.* entwickelten Methode folgte dann 1999 in [85] unter dem eigentlichen Namen *Metallorganische Aerosol Deposition*. Bis heute konnten bereits einige einfache, so wie komplexere Oxide zum Beispiel Cuprate [85], Ruthenate [22], erste Doppelperovskite ( $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ ) [25], Manganate und Titanate [86], sowie viele weitere oxidische Verbindungen mittels MAD-Technik erfolgreich hergestellt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten wurden in der aktuellsten Ausbaustufe der MAD-Anlage am 1. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen synthetisiert. Schematisch ist die durch Dr. Markus Jungbauer innerhalb seiner Doktorarbeit [86] entwickelte Anlage in Abbildung 3.1 gezeigt. Im Unter-

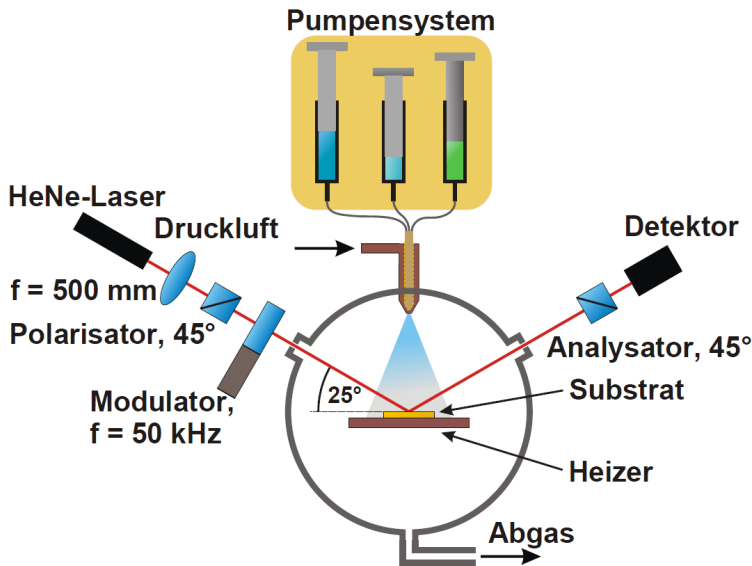
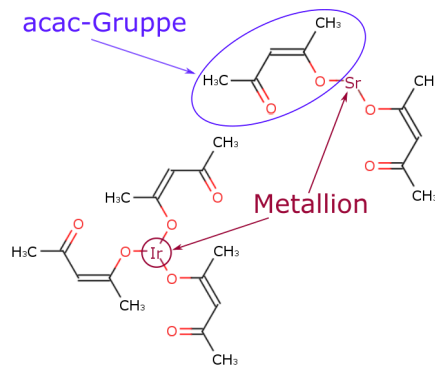


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung der MAD-Anlage. Abbildung aus [86].

schied zur ursprünglichen Version aus [85] verfügt diese MAD-Anlage neben einem Hochpräzisionspumpsystem der Firma HiTec Zhang GmbH über einen Ellipsometrieaufbau zur *in-situ* Wachstumskontrolle, mit dessen Hilfe es Dr. Markus Jungbauer möglich war, atomlagengenau Dünnschichten aufzubauen und so die Ruddlesden-Popper Serie des Strontiumtitanates  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  bis zum natürlich nicht mehr auftretenden  $n = 4$  Glied [87] auszudehnen [86, 88]. Komplexere Überstrukturen, wie zum Beispiel in [89] gezeigt, sind somit auch möglich und bilden die Grundlage für das präzise Aufbringen der  $\text{SrTiO}_3$ -Schutzschicht, die wegen der Luftempfindlichkeit des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  bei jeder Probe benötigt wird.

### 3.1.1. Grundprinzip

Die Metallorganische Aerosol Depositions Methode beruht auf dem Prozess der chemischen Pyrolysereaktion, bei der thermisch aktiviert von metallorganischen Vorstufen, den sogenannten Prekursoren, die Metallionen abgespalten und oxidiert werden. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft den chemischen Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten



**Abb. 3.2.:** Chemischer Aufbau der verwendeten Sr- und Ir-Prekursoren.

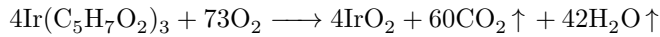
Strontium- und Iridium-Acetylacetonat Prekursoren. Die außerdem in dieser Arbeit verwendeten, aber nicht gezeigten Cobalt-Acetylacetonat-Komplexe und Titan-Tetramethylheptadionat-Komplexe, unterscheiden sich in ihrem generellen Aufbau, Metallion plus organischer Rest, nicht von den beiden in Abbildung 3.2 gezeigten. Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Prekursoren wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und liegen in Pulverform mit einer chemischen Reinheit von mindestens 97 % vor.

Unmittelbar vor dem Depositionsprozess werden die Prekursoren im organischen Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst und ei-



ne definierte Menge  $V_{\text{Dep}}$  mittels eines Pumpsystems der pneumatischen Düse zugeführt (siehe Abbildung 3.1). Die deponierte Lösung charakterisiert sich dabei durch die Konzentration  $c_A$  von einem der gelösten Prekursoren und durch die jeweiligen Prekursorverhältnisse  $\kappa_{A \rightarrow P_i} = N_{P_i}/N_A$ , die aufgrund verschiedener Dampfdrücke und Adsorptionsverhalten nicht zwingend den stöchiometrischen Verhältnissen der gewünschten Verbindung entsprechen. In der Regel müssen diese durch Röntgenstrukturanalyse, physikalische Eigenschaften und so fern möglich energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) oder Elektronenergieverlustspektroskopie (EELS) während einer TEM-Aufnahme eingestellt werden.

In der pneumatischen Düse zerstäubt das Trägergas, in diesem Fall trockene Pressluft, die Lösung zu einem feinem Aerosol mit Tröpfchengrößen von etwa 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser [85], woraufhin sich ein Aerosolkegel ausbildet, der von der pneumatischen Düse bis zum geheizten Substrat (siehe Abbildung 3.1) reicht. Das Substrat ist mit einer Messingklammer auf einem Siliciumcarbid Heizer befestigt und wurde vor dem Depositionsprozess materialspezifisch auf eine Temperatur von 600 °C – 1000 °C gebracht. Auf dem Weg von der pneumatischen Düse zum Substrat durchlaufen die Tröpfchen im Aerosolkegel einen Temperaturgradienten und vollziehen den Übergang in die Gasphase, innerhalb derer bei Temperaturen um 300 °C die Pyrolysereaktion stattfindet. Neben dem eigentlichen Metalloxiden entstehen hierbei als weitere Produkte gasförmiges  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ , wie nachfolgende Reaktion am Beispiel des verwendeten Iridium Prekursors zeigt:



Die Nebenprodukte werden mit dem Abgasstrom abgeführt und lagern sich aufgrund der hohen Substrattemperatur nicht auf diesem ab. Die Metalloxide adsorbieren aus der Gasphase heraus auf die Substratoberfläche, wo es durch Diffusions- und Keimbildungsprozesse zur Ausbildung des Dünnschfilms kommt. Die Wachstumsgeschwindigkeit kann hierbei im Bereich einiger weniger bis einiger hundert Nanometer pro Minute [85] gesteuert werden. Ausschlaggebend hierfür ist vorallem die Pumpgeschwindigkeit, die Durchflussmenge an Trägergas, sowie die Konzentration der Lösung und die Temperatur des geheizten Substrats.

### 3.1.2. Ausbaustufe Atomlagenepitaxie

Die klassische MAD-Anlage, wie sie in [85] beschrieben wird, nutzt eine peristaltische Pumpe in Verbindung mit Microliterpipetten als Pump- und Dosiersystem. Dieses Verfahren ist für einphasige Systeme und sehr einfache Schichtsysteme noch gut geeignet, stößt aber bei komplexeren Schichtsystemen und Überstrukturen im Subeinheitszellenbereich schnell an die Grenzen des möglichen. Um das sogenannte Grenzflächenengineering zu ermöglichen, bei dem gezielt Grenzflächeneffekte erzeugt und für technische Anwendungen nutzbar gemacht werden, wurde als ein Teilprojekt des EU FP7 Projektes IFOX von Dr. Markus Jungbauer [86] die genutzte Ausbaustufe der MAD-Anlage konzipiert, realisiert und mit dem natürlich nicht mehr vorkommenden  $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$  das machbare demonstriert.

#### Hochpräzisionspumpsystem SyrDos

Hierfür wurde das bisherige Pump- und Dosiersystem durch das Hochpräzisionspumpsystem SyrDos der Firma HiTec Zhang GmbH ausgetauscht. Es handelt sich dabei um einen schrittmotorgesteuerten Spritzendosierer, dessen Präzision von der installierten Spritze abhängt [25]. Während dieser Arbeit wurden ausschließlich 500  $\mu\text{l}$ -Spritzen verwendet, deren Volumen gerätebedingt in 48 000 Schritte aufgeteilt wird und so rechnerisch eine Dosiergenauigkeit von 10 nl pro Schritt ermöglicht [25]. Folgt man weiter den Abschätzungen von Dr. Sebastian Hühn in seiner Doktorarbeit [25] und nimmt eine typische Konzentration von  $c_B = 20 \text{ mM}$  des Primärprecursors (in dieser Arbeit Iridium) an, so kann das Wachstum von Perowskiten bis auf ein Hunderstel einer Monolage genau kontrolliert werden.

Damit diese Dosiergenauigkeit von Anfang an nicht nur direkt am Pumpsystem, sondern auch am anderen Ende der Zuleitung in der pneumatischen Düse vorliegt, muss die Depositionsleitung in diese präzise mit der benötigten Menge an Lösung gefüllt werden. Hierfür wird ein aktives Shutterssystem (in Abbildung 3.1 nicht gezeigt) verwendet, welches neben einem Auffangschirm auch eine eigene pneumatische Düse zur Aufrechterhaltung des Luftstroms und damit der Substratkühlung während des Shutterprozesses besitzt.

Für den Füllprozess wird der Shutter zwischen pneumatische Düse und Substrat geklappt und die Zuleitung mit etwas mehr als dem benötigten Volumen gefüllt. Das überschüssige Volumen generiert zwar in der pneumatischen Düse einen vorzeitigen Aerosolkegel, dieser reicht aber nur bis zum Auffangschirm des Shutters, so dass das Substrat geschützt ist und der Wachstumsprozesse nicht undefiniert starten kann. Pump- und dosiertechnisch sind somit die Grundlagen für Grenzflächenengineering im Subeinheitszellenbereich gelegt.

### ***In-situ* Wachstumskontrolle – Ellipsometrie**

Dr. Markus Jungbauer motiviert die *in-situ* Wachstumskontrolle in seiner Doktorarbeit [86] sehr ausführlich, seine Kernaussage lässt sich im Wesentlichen aber mit „*Qualitätssicherung der Wachstumsbedingungen*“ zusammenfassen und trifft es recht gut, denn rechnerisch sind mit dem SyrDos-Pumpsystem Dosier- und damit Wachstumsgenauigkeiten von einem Hunderstel einer Monolage eines Perowskites möglich. Diese Genauigkeit und auch die Stabilität des Wachstums der einzelnen Lagen gilt es vor allem bei komplexeren Überstrukturen bereits während des Wachstums zu überwachen, da eine spätere Kontrolle zum Beispiel mittels Simulationen von Röntgenreflektometrie Messungen (näheres in Abschnitt 3.3.2) schwer bis überhaupt nicht möglich ist und der Weg an einer aufwändigen und nicht zerstörungsfreien TEM-Aufnahme dann nicht vorbei führt.

Gegenüber anderen Dünnschichtsynthesemethoden die Zugang zu Atomlagenepitaxie gewähren, wie zum Beispiel die Molekularstrahlepitaxie (MBE), findet der Wachstumsprozess im MAD-Verfahren nicht im Hochvakuum statt. Der typischerweise genutzte Kontrollmechanismus über die Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED) bleibt daher aufgrund des klaren Überschreitens des maximalen Drucks von etwa 1 mBar [90] bei bereits zusätzlich sequentiell abgepumpter Elektronenkanone verwehrt [86]. Überwachung des Wachstums kann daher nur mittels optischer Verfahren, sei es mit Röntgenstrahlung in Form von *in-situ* XRR-Messungen oder eines Ellipsometrieaufbaus durchgeführt werden. Angepasst an die schnellen Wachstumsbedingungen fiel die Wahl auf den

in Abbildung 3.1 gezeigten Ellipsometrie–Aufbau, da XRR–Messungen aufgrund der nötigen Zählstatistik im Subnanometerbereich zu träge sind [86].

Der Ellipsometrie–Aufbau, dessen Kenngrößen ebenfalls in Abbildung 3.1 verzeichnet sind, arbeitet nach dem Polarisator–Modulator–Probe–Analysator–Prinzip, bei dem das Licht des polarisierten HeNe–Lasers ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) im Photoelastischen Modulator so moduliert wird, dass die Phasenverschiebung  $\delta$  zwischen paralleler (p) und senkrechter (s) Komponente der Lichtwelle  $139^\circ$  beträgt und somit die Besselfunktion nullter Ordnung verschwindet [25]. Für die mittels Lock–In–Technik gemessene erste und zweite Harmonische ( $I_\omega$  und  $I_{2\omega}$ ) der Lichtintensität ergibt sich damit nach [86] folgende Verknüpfung zur DC–Lichtintensität  $I_{\text{DC}}$ :

$$I_\omega = 2I_{\text{DC}}J_1(\delta) \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \quad (3.1)$$

$$I_{2\omega} = 2I_{\text{DC}}J_2(\delta) \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad (3.2)$$

$J_i$  ist dabei die Besselfunktion  $i$ -ter Ordnung,  $\Psi$  der Polarisations-Rotationswinkel und  $\Delta$  die Phasenverschiebung zwischen einfallender und reflektierter Lichtwelle. Über die in [91] genannte Beziehung:

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.3)$$

kann mit den elliptischen Kenngrößen ( $\Psi, \Delta$ ) der zeitliche Verlauf des Reflexionskoeffizientenverhältnisses  $\rho$  überwacht werden. Die Mannigfaltigkeit der Informationen, die zum Beispiel mit Hilfe von Anpassung verschiedenster Modelle aus dem zeitlichen Verlauf des Reflexionskoeffizientenverhältnisses gewonnen werden kann, diskutiert Dr. Markus Jungbauer sehr ausführlich in seiner Doktorarbeit [86], so dass an dieser Stelle darauf verwiesen sei. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *in-situ* Ellipsometrie im wesentlichen für folgende zwei Punkte genutzt:

- (1) Einstellung des Sr/Ti Prekursorverhältnisses für das Wachstum der  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht über homoepitaktisches Wachstum von  $\text{SrTiO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$ . In diesem Fall darf sich das Reflexionskoeffizientenverhältniss  $\rho$  bei korrekter Zusammensetzung der Lösung für

ein Sr:Ti = 1:1 Wachstum wegen der nicht vorhandenen zeitlichen Änderung des reflektierenden Materials zeitlich nicht ändern.

- (2) Qualitative Überprüfung und Sicherstellung des Wachstums der beiden Einzelsysteme des Schichtstapel bis hin zu sehr geringen Schichtdicken, durch Analyse des Verlaufs, der elliptischen Kenngrößen.

## 3.2. Probenstrukturierung – *In-situ* Lithographie

Jede Probe wurde zum Schutz vor Degeneration durch direkten Luftkontakt unmittelbar nach dem Wachstum der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Schicht mit einer weiteren Schicht aus kristallinem  $\text{SrTiO}_3$  überzogen.  $\text{SrTiO}_3$  wurde als Material für die Schutzschicht ausgewählt, da es zum einen ein Isolator mit  $\sim 3.2\text{ eV}$  Bandlücke [92] ist und es somit die anschließenden Transportmessungen kaum bis gar nicht beeinflusst. Zum anderen sind die Wachstumsbedingungen von  $\text{SrTiO}_3$  aus vorherigen Arbeiten von beispielsweise der Doktorarbeit von Dr. Markus Jungbauer [86] bekannt und ähnlich zu denen vom  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (siehe Abschnitt 4.2.1). Ebenfalls einen entscheidenden Faktor stellt die geringe Gitterfehlpassung (siehe Tabelle 4.1) zwischen  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  und  $\text{SrTiO}_3$  dar, wodurch epitaktisches Wachstum und ein geringer Verspannungseffekt (siehe Abbildung 4.7) erwartet wird.

Diese zusätzliche Lage verhindert zwar den Kontakt des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  mit der Luft und verhindert so dessen Degeneration, lässt aber ein direktes kontaktieren für elektrische Transportmessungen nicht mehr zu. Zur Lösung dieses Problems wurde ein 2013 von Dr. Stefan Meir entwickeltes Schattenmaskensystem [93] zu einem vierstufigen *in-situ* Lithographieprozess mit folgenden Einzelschritten weiterentwickelt:

### (1) Erzeugung der Van der Pauw Messgeometrie

Mittels Leitsilber wird die Probe auf einen Schattenmaskenprobenträger geklebt, die Schattenmaske, ein positiv Abbild der Van der Pauw Struktur (technische Zeichnung in Abbildung A.1 im An-

hang), aufgelegt und der Probenträger über das sogenannte Load-Lock in das Ultrahochvakuum-System transferiert. Dieses besteht aus der Transferkammer und die daran angeschlossenen Untereinheiten Load-Lock, Argon-Ionen-Ätze, PLD-Kammer(n) und Sputterkammer. Ein *in-situ* Transfer ohne Luftkontakt ist somit zwischen den einzelnen Einheiten und Schritten möglich.

Innerhalb der Argon-Ionen-Ätze erzeugt eine Kaufmann-Quelle [94] die für den Ätzprozess benötigten beschleunigten Argonteilchen. Der Probenträger wird zentral im Argonstrahl positioniert und zur Vorbeugung vor eventueller Inhomogenitäten des Strahlprofils in Rotation versetzt. Ein aktives Shutter-System sorgt für einen kontrollierten Ätzprozess, der bei einem Hintergrundsdruck von  $\sim 1.1$  pbar durchgeführt wird und je nach Schichtdicke etwa 15 Minuten benötigt.

## (2) **Strukturschutz durch laserabliertes amorphes $\text{SrTiO}_3$**

Nach dem Ätzprozess sind die Seiten der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Schicht nicht mehr durch einkristallines  $\text{SrTiO}_3$  geschützt. Um eine seitliche Degeneration und damit Zerstörung der Struktur zu verhindern, wird mittels gepulster Laserablation bei Raumtemperatur amorphes  $\text{SrTiO}_3$  aufgebracht.

Hierzu wird die in Schritt (1) aufgesetzte Schattenmaske im Load-Lock entfernt und der Probenträger in die PLD-II-Kammer transferiert. Dort abliert ein auf Energiedichten von  $2-3 \text{ J/cm}^2$  fokussierter KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) Excimerlaser mit 3 Hz Repetitionsrate bei einem Hintergrundsdruck von 0.5 mBar  $\text{O}_2$  das  $\text{SrTiO}_3$  bei Raumtemperatur, welches dadurch amorph aufwächst. Für eine detailliertere Darstellung der verwendeten PLD-Anlage sei an dieser Stelle auf die Doktorarbeit von Betina Meir [95] verwiesen.

## (3) **Erzeugung von Kontaktlöchern in der $\text{SrTiO}_3$ Schutzschicht**

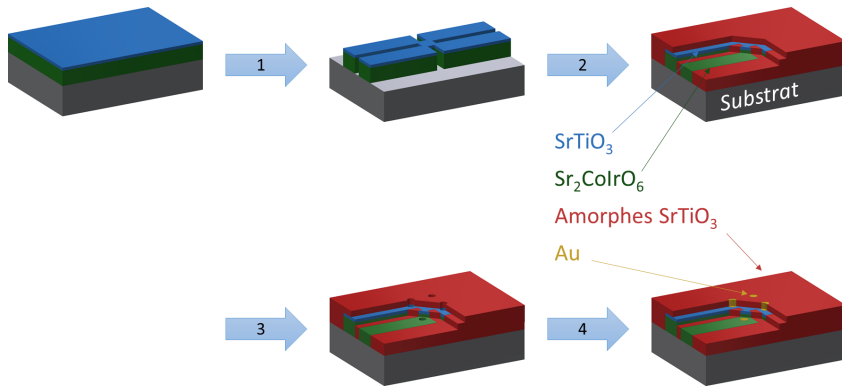
Um einen elektrischen Kontakt zwischen Probenoberfläche und  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  herstellen zu können, schließt sich der Laserablation des amorphen  $\text{SrTiO}_3$  ein weiterer Ätzschritt an. Hierfür wird im Load-Lock eine zweite Schattenmaske mit Löchern an den Positionen der

Kontaktpads der Van der Pauw Messgeometrie (technische Zeichnung in Abbildung A.2 im Anhang) aufgelegt, der Ätzprozess aus Schritt (1) wiederholt und somit Löcher durch die  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht bis hinein in die  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Schicht gebohrt.

(4) **Erzeugung von Gold Kontaktpads – Füllen der Kontaktlöcher**

Die in Schritt (3) erzeugten Kontaktlöcher werden durch die Lochmaske hindurch mittels DC-Sputtern (siehe hierzu auch [96]) mit Gold aufgefüllt.

In Abbildung 3.3 ist der vierstufige *in-situ* Lithographieprozess schematisch dargestellt. Eine vollständig lithographierte und auf einen PPMS-Puck kontaktierte Probe ist in Abschnitt 3.8 in Abbildung 3.15 dargestellt.



**Abb. 3.3.:** Schematische Darstellung des vierstufigen *in-situ* Lithographieprozesses. Ausgehend von der in der MAD-Anlage gewachsenen Probe mit kristallinem  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht ist jeweils das Ergebniss der oben genannten Einzelschritte dargestellt.

### 3.3. Röntgenbeugungsexperimente

Die Mannigfaltigkeit der möglichen Röntgenbeugungsexperimente reicht von der klassischen Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu  $K_\alpha$  Strahlung über die verschiedensten Methoden unter streifendem Einfall (GIXRD, XRR, GISAX, ...) und den unterschiedlichen Hochauflösungstechniken mit monochromatischer Röntgenstrahlung bis hin zu den Spektroskopiemethoden mit harter Synchrotronstrahlung und ist damit so groß wie der durch sie gewonnene Informationsgehalt. Neben der klassischen Phasenanalyse in Bragg-Brentano-Geometrie bieten sich im Bereich der dünnen Filme einige weitere nützliche Techniken an, um Informationen über die chemische Modulation des Schichtsystems in Wachstumsrichtung, über die Textur und damit die in-plane Epitaxie, sowie Informationen über den Verspannungsstatus des Systems zu erhalten.

Dieser Abschnitt dient der Einführung der hierfür benötigten Methoden (XRR, verkippte Geometrie, Hochauflösung) sowie der Bildung der hierfür nötigen Grundlagen. Die Röntgenreflektometriemessungen ausgenommen, wurden die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messmethoden an einem kommerziellen *X'Pert* Diffraktometer der Firma Philips durchgeführt. Für die Röntgenreflektometriemessungen wurde ein für Dünnschichten optimiertes Diffraktometer *D8 Advance* der Firma Bruker AXS am 1. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen verwendet. Beide Geräte nutzen als Röntgenquelle eine Kupferanode, deren Strahlung mit Hilfe von optischen Elementen auf die charakteristische Cu  $K_\alpha$ -Linie monochromatisiert wurde. Wegen der nicht zu vernachlässigenden Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet die Cu  $K_\alpha$ -Linie in zwei separate  $K_{\alpha_i}$ -Linien auf, deren Wellenlängen in Tabelle 3.1 gelistet sind.

**Tab. 3.1.:** Charakteristische Wellenlängen einer Kupferanode nach [97].

Linie	$\lambda \left[ \text{\AA} \right]$
$K_{\alpha_1}$	1.54056
$K_{\alpha_2}$	1.54439
$K_{\bar{\alpha}}$	1.54187



Bei Röntgenbeugungsexperimenten an sehr dünnen Filmen kann es außerdem durch Linienverbreiterung dazu kommen, dass die Röntgenreflexe der  $K_{\alpha_i}$ -Linien nicht von einander separiert werden können und nur ein einzelner breiter Peak im Diffraktogramm sichtbar ist [97, 98]. In diesem Fall kann zur Analyse des Peaks der nach Intensitäten gewichtete Mittelwert  $K_{\bar{\alpha}}$  (siehe Tabelle 3.1) der  $K_{\alpha_i}$ -Linien verwendet werden [97]. Separat dazu befasst sich der Abschnitt 3.6 mit den in dieser Arbeit verwendeten Synchrotronmethoden, die an einem klassischen Laborgerät so mangels zu geringer kinetischer Energien der Röntgenquanten, mangels der präzisen Einstellmöglichkeit (Durchstimmbarkeit) der kinetischen Energien der Röntgenquanten oder zu geringer Fluenz nicht durchführbar sind.

### 3.3.1. Grundlagen und klassische Röntgenbeugung

Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie müssen nach [99] die folgenden drei Prozesse unterschieden werden:

(1) **Photoionisation**

Durch Energie und Impulsübertrag werden im Kristall gebundene Elektronen von ihren Atomrümpfen getrennt und herausgelöst. Befindet sich die untersuchte Probe dabei in einem sehr guten Vakuum so können die Photoelektronen spektroskopisch (PES<sup>1</sup>) aufbereitet und analysiert werden. Sie enthalten neben Informationen über den Valenzzustand des Rumpfatoms auch Informationen über die Bandstruktur des untersuchten Materials [100].

(2) **Comptonstreuung**

Durch einen Teilübertrag von Energie und Impuls auf ein gebundenes Elektron ändert sich die Wellenlänge und die Ausbreitungsrichtung des Röntgenquants ohne dabei das gebundene Elektron herauszulösen [99].

(3) **Thomsonstreuung**

Die elektrische Komponente der im Wellenbild beschriebenen Röntgenstrahlung koppelt an die Elektronen des Materials, versetzt diese in Schwingungen und erzeugt somit viele kleine Hertz'sche Dipole

---

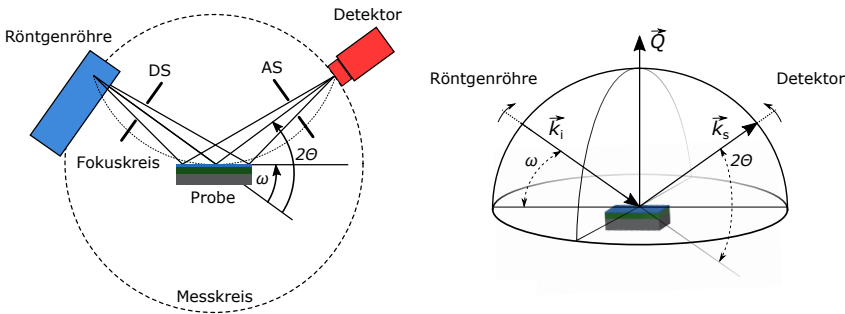
<sup>1</sup>Abkürzung: Photo-Elektronen-Spektroskopie

mit gleicher Frequenz innerhalb der Probe [99]. Diese strahlen wiederum selbst Röntgenstrahlung gleicher Wellenlänge wie die eingestrahlte Röntgenstrahlung ab [99].

Der Photoionisationsprozess wird in Abschnitt 3.6.2 (Röntgenphotoelektronenspektroskopie – HAXPES) noch einmal genauer betrachtet und bildet zusammen mit der Comptonstreuung die inelastischen Streuprozesse. Zur Beobachtung dieser wird aufgrund sehr kleiner Wirkungsquerschnitte eine Röntgenquelle mit sehr hoher Fluenz (Synchrotron) benötigt, so dass in einem klassischen Laborgerät im Wesentlichen nur Beugungseffekte beobachtet werden, die auf der elastischen Thomsonstreuung beruhen.

### Klassische Bragg-Brentano-Geometrie

In der klassischen Bragg-Brentano-Geometrie haben Röntgenröhre und Detektor den gleichen Abstand  $R$  zur Probe und bewegen sich simultan mit  $2\omega = 2\Theta$  auf dem Messkreis (siehe Abbildung 3.4 (links)). Die Divergenz des primärseitigen Röntgenstrahls wird durch eine Schlitzblende (DS) eingeschränkt, wobei zwischen einer für alle Winkelbereiche festen kleinen Blende für hohe Parallelität des Primärstrahls (wichtig für RSM-Messungen, siehe Abschnitt 3.3.4) und einem variablen Schlitzblende-



**Abb. 3.4.:** Bei der Röntgenbeugung verwendete Bragg-Brentano-Geometrie (links) und Definition des Streuvektors  $\vec{Q}$  mit den Vektoren für die unter dem Winkel  $\omega$  auf die Probenoberfläche treffende Welle  $\vec{k}_i$  und die bezüglich der einfallenden Welle unter dem Winkel  $2\theta$  gestreute Welle  $\vec{k}_s$  (rechts). Abbildung nach [97] und nach M. Birkholz: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, S. 12, Copyright (2006) [99], mit Erlaubnis von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

densystem für gleichbleibende Beleuchtung der Probenfläche (wichtig für Phasenanalyse) gewählt werden kann. Auf der Sekundärseite schränkt vor dem Detektor eine weitere Schlitzblende (AS) den Sammelbereich der elastisch gestreuten Röntgenstrahlung ein und kann so die Auflösung des Röntgendiffraktometers wesentlich verbessern.

Zur Beschreibung der elastischen Thomsonstreuung in der Bragg-Brentano-Geometrie wird eine kinematische Theorie der Beugung verwendet, in welcher der Primärstrahl (Sekundärstrahl) als ebene Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$  ( $\vec{k}_s$ ) angenommen wird und damit den Streuvektor  $\vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$  definiert (siehe Abbildung 3.4 (rechts)). Wegen elastischer Streuung gilt für die Beträge der Wellenvektoren  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s| = 2\pi/\lambda$  und damit für den Betrag des Streuvektors  $|\vec{Q}| = 4\pi/\lambda \cdot \sin(2\Theta/2)$  [99]. In einem durch die primitiven Gittervektoren  $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$  beschriebenen periodischen Gitter ( $\vec{R}_n$ ) mit  $j$  atomiger Basis  $\mathcal{B}$  ( $\vec{r}_j \in \mathcal{B}$ ) ist die zu jedem  $\vec{Q}$  gemessene Intensität proportional zum Quadrat des Strukturfaktors des Kristalls [99, 101]:

$$F^{\text{Kristall}}(\vec{Q}) = \underbrace{\sum_n e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n}}_{\text{Gitter}} \underbrace{\sum_j f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j}}_{\text{Basis} = \text{Einheitszelle}} \quad (3.4)$$

wobei  $f_j$  die atomaren Streufaktoren sind. Der vom Streuvektor abhängige Strukturfaktor verschwindet nur dann nicht, wenn der Gitterterm in Gleichung (3.4) nicht verschwindet, also

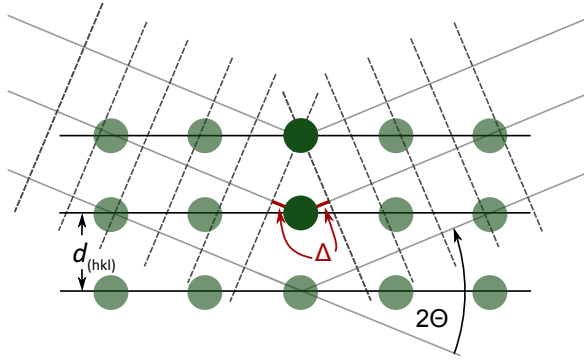
$$\vec{Q} \cdot \vec{R}_n = 2\pi \quad \forall \quad n \quad (3.5)$$

gilt und damit muss  $\vec{Q}$  einer der reziproken Gittervektoren  $\vec{G}_{(\text{hkl})}$  sein, da für diese Gleichung (3.5) per Definition erfüllt ist [63]. Die Bedingung

$$\vec{G}_{(\text{hkl})} = \vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (3.6)$$

ist in der Literatur [63] als Laue-Bedingung bekannt und kann über geometrische Umformungsschritte in die ebenfalls bekannte Bragg-Bedingung

$$2d_{(\text{hkl})} \sin \frac{2\Theta}{2} = n\lambda \quad (3.7)$$



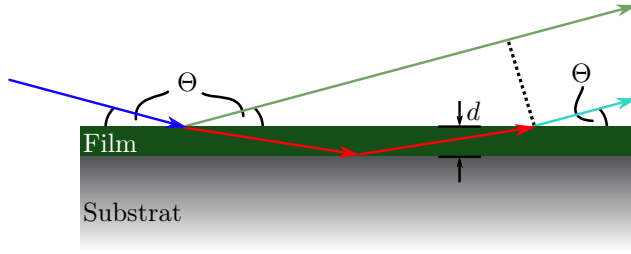
**Abb. 3.5.:** Visualisierung des Strahlengangs zur Ableitung der Bragg-Bedingung. Bei der Interferenz der an verschiedenen Netzebenen gestreuten Wellenstrahlen wird der Gangunterschied  $\Delta$  aufgesammelt. Abbildung nach M. Birkholz: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, S. 10, Copyright (2006) [99], mit Erlaubnis von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

überführt werden, wobei  $d_{(hkl)}$  der Netzebenenabstand zweier (hkl)-Ebenen und  $n$  die Ordnung des Röntgenreflexes ist. Die ursprüngliche Ableitung der Bragg-Bedingung folgt einem Interferenzszenario wie es in Abbildung 3.5 verdeutlicht ist.

### 3.3.2. Röntgenreflektometrie

Unter streifenden Einfall ( $2\Theta < 10^\circ$ ) kann das in der Bragg-Bedingung beschriebene Interferenzszenario nicht mehr von den atomaren Netzebenen erfüllt werden, da der Betrag des Streuvektors  $|\vec{Q}|$  kleiner wird als der Betrag aller möglichen reziproken Gittervektoren  $|\vec{G}_{(hkl)}|$ . Heinz Kiessig beobachtete aber bereits 1931 an dünnen Nickelspiegeln, dass es beim Überschreiten des kritischen Winkels  $\Theta_c$  der Totalreflexion bei genügend dünnen Schichten zur Ausprägung von Schichtdickenoszillationen aufgrund von Interferenzeffekten von reflektierten und gebrochenen Röntgenstrahl kommt (siehe Abbildung 3.6) [102]. Diese Oszillationen werden nach ihrem Entdecker „Kiessig Fringes“ genannt und aus ihrer Winkelabhängigkeit lässt sich nach [99] die Schichtdicke  $d$  des Dünnsfilms durch

$$\Theta_m^2 = \Theta_c^2 + \left( \frac{\lambda}{2d} \right)^2 \cdot m^2 \quad (3.8)$$



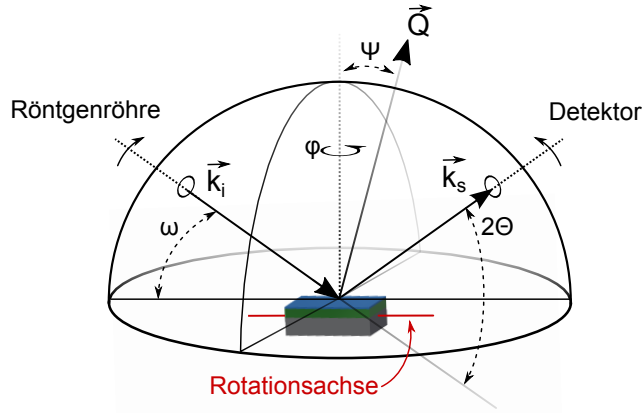
**Abb. 3.6.:** Schematische Darstellung von reflektierten und gebrochenen Röntgenstrahl im Einschichtsystem. Abbildung nach M. Birkholz: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, S. 170, Copyright (2006) [99], mit Erlaubnis von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

bestimmen, wobei  $m$  die Ordnung des Maximums bezeichnet und  $\Theta_m$  der zugehörige Winkel ist. Neben der Schichtdicke  $d$  lassen sich durch Simulation des XRR Signals weitere substantielle Informationen über die Schicht und im Falle von Heterostrukturen auch über das Schichtsystem gewinnen.

Auf Basis der Reflexion und Brechung von sichtbarem Licht an Vielfachlagen werden in der Simulation die Fresnel-Gleichungen [101] der mehrfach reflektierten Teilstrahlen in einem iterativen Verfahren, dem Parratt-Formalismus, phasenrichtig aufaddiert und ausgewertet [103,104]. Die zur Simulation benötigten komplexen Brechungsindizes  $n = 1 - \delta - i\beta$  können aus dem Einheitszellenvolumen in Kombination mit den tabellierten Streuamplituden der Elemente zum Beispiel aus der Chantler Tabelle [105] bestimmt werden [99]. In dieser Arbeit wurde die von Macke *et al.* am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme in Stuttgart entwickelte Software ReMagX [106] zur Anpassung von theoretischen Schichtmodellen an die gemessene XRR Signale verwendet. ReMagX modelliert die auftretenden Grenzflächenrauigkeiten über die Nevot-Croce-Methode [107], bei der die optischen Konstanten der an der Grenzfläche beteiligten Materialien über eine Gauss'sche Fehlerfunktion ineinander überführt werden.

### 3.3.3. Verkippte Geometrie und Polefiguren

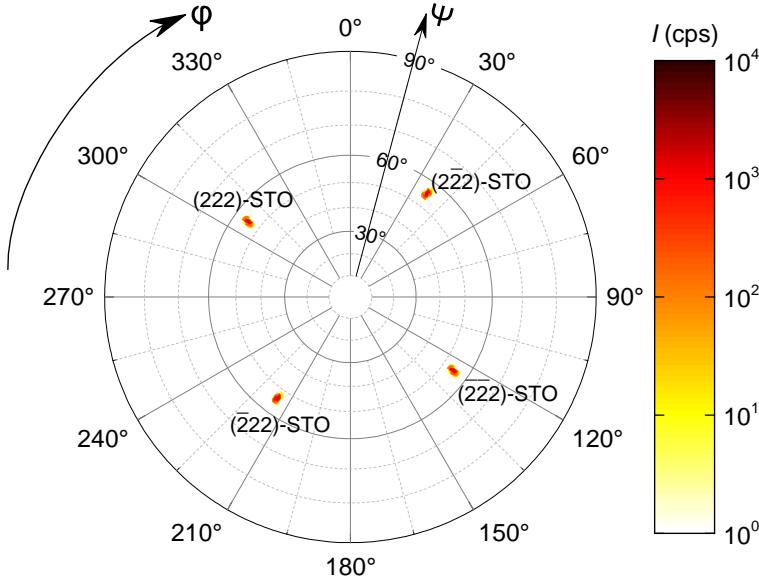
In der klassischen Bragg-Brentano-Geometrie (vergleiche Abschnitt 3.3.1 und Abbildung 3.4 (rechts)) steht der Streuvektor  $\vec{Q}$  orthogonal auf der



**Abb. 3.7.:** Streugeometrie in der um  $\Psi$  verkippten symmetrischen Konfiguration mit eingezeichneter Rotationsachse. Abbildung nach M. Birkholz: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, S. 191, Copyright (2006) [99], mit Erlaubnis von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Probenoberfläche und ist somit nur sensitiv für Gittervektoren  $\vec{G}_{(hkl)}$  die ebenfalls senkrecht zur Probenoberfläche stehen. Die im Philips *X'Pert* verbaute Eulerwaage ermöglicht es jedoch, die eingebaute Probe um den Winkel  $\Psi$  entlang der in Abbildung 3.7 gezeigten Rotationsachse zu verdrehen und so den Streuvektor  $\vec{Q}$  in die Filmebene zu kippen. Die damit geschaffene Sensitivität für Gittervektoren  $\vec{G}_{(hkl)}$  mit in-plane Komponente ermöglicht neben der Analyse der Textur durch sogenannte Polfiguren auch eine Bragg-Brentano Messung in verkippter Geometrie.

Bei der klassischen Polfigur wird die Länge des Streuvektors  $|\vec{Q}|$  durch feste Wahl von  $2\Theta$  und  $\omega = 2\Theta/2$  auf die Länge eines bekannten reziproken Gittervektor  $|\vec{G}_{(hkl)}|$  des Systems fixiert. Bei sukzessiver Änderung von  $\Psi$  von  $0^\circ$  bis  $\sim 90^\circ$  wird mittels eines 2-Achsen-Scans die jeweilige  $\varphi$  abhängige Intensität ( $0^\circ \leq \varphi < 360^\circ$ ) aufgezeichnet, womit der Streuvektor  $\vec{Q}$  durch die gesamte in Abbildung 3.7 gezeigte obere Halbkugel wandert. Durch eine farbkodierte Auftragung der Intensitäten in einer stereographischen Projektion der Richtungen  $\vec{e}(\Psi, \varphi)$  entsteht die Polfigur, die für das Beispiel der  $\{222\}$  Netzebenen ( $2\Theta = 86.204^\circ$  [108]) eines (001) orientierten  $\text{SrTiO}_3$  Substrats in Abbildung 3.8 gezeigt ist. Da



**Abb. 3.8.:** Beispiel einer Polfigur für die  $\{222\}$  Netzebenen ( $2\Theta = 86.204^\circ$  [108]) eines (001) out-of-plane orientierten  $\text{SrTiO}_3$  Substrats.

die Kristallsymmetrie bei Rotation um die out-of-plane Achse erhalten bleibt, zeigen einkristalline und biaxial texturierte epitaktische Proben in einer Polfigur nur eine wohldefinierte Anzahl an Peaks, die von der  $\varphi$ -Rotationsachse, den betrachteten Netzebenen und der Raumgruppe des Systems abhängig ist [99]. Ist die Zahl der beobachteten Peaks größer als erwartet oder bilden sich gar Intensitätsringe aus, so ist die Probe komplexer texturiert beziehungsweise sogar polykristallin [99]. Wegen der kubischen Symmetrie im Beispiel der  $\{222\}$  Netzebenen des (001) orientierten  $\text{SrTiO}_3$  Substrats (Raumgruppe:  $Pm\bar{3}m$  [108]) sollten wie in Abbildung 3.8 vier Peaks im Abstand von  $\Delta\varphi = 90^\circ$  auftreten.

Im Gegensatz zur klassischen Polfigur wird bei der Bragg-Brentano Messung in verkippter Geometrie nicht die Länge des Streuvektors  $|\vec{Q}|$ , sondern seine Richtung  $\vec{e}_Q(\Psi, \varphi) = \vec{Q}/|\vec{Q}|$  durch geeignete Wahl von  $\Psi$  und  $\varphi$  auf die Richtung  $\vec{e}_{G(\text{hkl})}(\Psi, \varphi) = \vec{G}_{(\text{hkl})}/|\vec{G}_{(\text{hkl})}|$  eines reziproken Gittervektors fixiert und bei sukzessiver Änderung der Länge des Streuvektors  $|\vec{Q}|$  die Intensität am Detektor aufgezeichnet. Dies ermöglicht zum Beispiel im Fall von  $(001)_{\text{pc}}$  out-of-plane orientierten (unverspann-

ten) Doppelperowskiten eine B-Platz Ordnungsanalyse (Sichtbarkeit von Überstrukturreflexen, siehe auch Abschnitt 2.1.2) über eine Bragg-Brentano Messung in gekippter Geometrie mit  $\vec{e}_Q(\Psi, \varphi) \parallel \vec{G}_{(111)_{pc}}$ .

### 3.3.4. Hochauflösung – Reziproke Raumkarten

Hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente (HR-XRD), mit dem Ziel reziproke Raumkarten (RSM) zu erzeugen, werden im Dünnschichtbereich unter anderem dazu genutzt Informationen über den Verspannungsstatus (vollständig verspannt, teilweise relaxiert, ...) einzelner Schichten des Dünnschichtsystems zu erhalten. Um die nötige Auflösung in gleich zwei Raumrichtungen des reziproken Gitters zu erhalten, sind moderne HR-XRD fähige Diffraktometer mit einem Göbelspiegel (parallele Strahlen und hohe Intensität), einem Vierfachmonochromator (monochromatisierung auf die Cu  $K_{\alpha,1}$  Linie) und einem Channel-cut Analysatorkristall vor dem Detektor ausgestattet [109]. Weiterhin ermöglichen diese Geräte Motor gesteuerte Schrittweiten in  $\Delta\omega$  und  $\Delta 2\theta$  von weniger als  $0.001^\circ$  [109].

Das in dieser Arbeit verwendete Philips *X'Pert* Diffraktometer ist, zumindestens was den optischen Aufbau auf dem Primär- und dem Detektorarm angeht, ein klassisches Pulverdiffraktometer und damit nur eingeschränkt für HR-XRD Messungen geeignet. Neben dem vollständig fehlenden Cu  $K_{\alpha,1}$  Monochromator und den damit verbundenen Doppelpeakstrukturen in den gemessenen RSMs durch die Cu  $K_{\alpha,1}/K_{\alpha,2}$  Dublette, muss vor allem der fehlende Göbelspiegel und die damit fehlende Parallelität der Röntgenstrahlen durch eine geschickte Wahl der primärseitigen Blende (DS) kompensiert werden. Der fehlende Channel-cut Analysatorkristall auf der Detektorseite wird ebenfalls durch geschickte Wahl der Schlitzblende (AS) vor dem Detektor kompensiert. In beiden Fällen muss ein Kompromiss zwischen größt möglicher Parallelität und damit größt möglicher Auflösung (möglichst kleine Blende) und größt möglicher Fluenz (möglichst große Blende) und damit akzeptabler Messzeit gefunden werden. Die HR-XRD Messungen dieser Arbeit wurden mit  $1/8^\circ$  Blenden (DS und AS) aufgenommen, die einen guten Kompromiss zwischen Auflösung und Fluenz darstellen.

Die eigentliche RSM erhält man durch sukzessive Abtastung des re-



ziproken Raums um den Substrat- und den Dünnschichtgitterpunkt (hkl) herum. Bei einem winkeldispersiven Röntgendiffraktometer mit Punktdetektor müssen hierfür zwei der im wesentlichen drei zu Verfügung stehenden Betriebsmodi kombiniert werden. Bei diesen unterscheidet man:

(1) **Offset-scan**

Das Goniometer macht Schritte im Verhältnis  $\Delta\omega : \Delta 2\Theta = 1 : 2$ , wobei aber  $\omega$  in der Regel nicht  $2\Theta/2$  entspricht [109].

Spezialfall:  $\omega = 2\Theta/2 \rightarrow$  Bragg-Brentano-Geometrie (siehe Abschnitt 3.3.1)

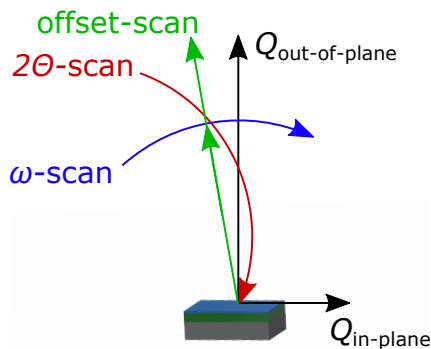
(2)  **$2\Theta$ -scan**

Das Goniometer verändert bei festem Einfallswinkel  $\omega$  nur den Streuwinkel  $2\Theta$  und damit die Länge und Richtung des Streuvektors  $\vec{Q}$  [109].

(3)  **$\omega$ -scan**

Unter festem Streuwinkel  $2\Theta$  und damit fester Länge des Streuvektors  $|\vec{Q}|$  wird der Einfallswinkel  $\omega$  der Röntgenstrahlung und damit die Richtung von  $\vec{Q}$  variiert [109].

In Abbildung 3.9 sind die Bewegungen des Streuvektors  $\vec{Q}$  in den verschiedenen Betriebsmodi im reziproken Raum visualisiert. Die HR-XRD Messungen dieser Arbeit wurden als Kombination von  $\omega$ -scans auf offset-



**Abb. 3.9.:** Scanmöglichkeiten eines winkeldispersiven Röntgendiffraktometers im reziproken Raum. Abbildung nach U. Pietsch, V. Holy und T. Baumbach: *High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures*, S. 49, Copyright (2013) [109], mit Erlaubnis von Springer Nature.

scans durchgeführt und aus den jeweiligen  $(\omega, 2\Theta)$ -Kombinationen mit  $\tilde{\omega} = \omega - 2\Theta/2$  die Komponenten  $Q_{\text{in-plane}}$  und  $Q_{\text{out-of-plane}}$  des Streuvektors gemäß

$$Q_{\text{in-plane}} = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ \cos\left(\frac{2\Theta}{2} - \tilde{\omega}\right) - \cos\left(\frac{2\Theta}{2} + \tilde{\omega}\right) \right] \quad (3.9)$$

$$Q_{\text{out-of-plane}} = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ \sin\left(\frac{2\Theta}{2} - \tilde{\omega}\right) + \sin\left(\frac{2\Theta}{2} + \tilde{\omega}\right) \right] \quad (3.10)$$

bestimmt<sup>2</sup> [99], in einem  $Q$ -Raster die gemessenen Intensitäten korrekt aufsummiert und farbkodiert gegen die Komponenten des Streuvektors dargestellt.

### Informationsgehalt von RSMs – Der Verspannungsstatus

Neben den bereits am Anfang dieses Abschnitts erwähnten Informationen über den Verspannungsstatus der einzelnen Lagen des Dünnsfilms können reziproke Raumkarten eine Vielzahl an weiteren Informationen über das Dünnsfilmsystems inklusive des verwendeten Substrats enthalten. Beispielhaft können Peakbreiten Aussagen zur kristallinen Perfektion einzelner Lagen beziehungsweise des Substrats liefern, Intensitätsoszillationen ähnlich wie in Abschnitt 3.3.2 (Röntgenreflektometrie – XRR) zur Schicht- beziehungsweise Lagendickenbestimmung genutzt werden oder aus dem diffusen Hintergrund Informationen über strukturelle Defekte wie zum Beispiel der Dichte an Versetzungslücken gewonnen werden [99]. Da das in dieser Arbeit verwendete *X'Pert* Diffraktometer der Firma Philips in seinem primär- und detektorseitigen Optikaufbau aber eher einem Pulverdiffraktometer als einem modernen HR-XRD fähigem Diffraktometer gleicht, fokussiert und beschränkt sich diese Arbeit bei der Analyse der gemessenen RSMs auf die Peakpositionen und den damit verbundenen Verspannungsstatus des Systems.

Zur Analyse des Verspannungsstatus wird ein reziproker Gitterpunkt (hkl) mit in-plane Komponente in asymmetrischer Streugeometrie, das heißt  $\omega \neq 2\Theta/2$ , kartographiert. Da für jeden Satz an reziproken Gitter-

---

<sup>2</sup>Trotz mangelndem Monochromator wurde für  $\lambda$  die Cu  $K_{\alpha_1}$ -Linie aus Tabelle 3.1 verwendet, so dass von den resultierenden  $K_{\alpha,1}/K_{\alpha,2}$  Dubletteffekten in den gemessenen RSMs nur der  $K_{\alpha_1}$ -Peak an der richtigen Position in  $\vec{Q}$  ist.

vektoren eine Basis

$$\mathcal{B} = \{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\} \quad (3.11)$$

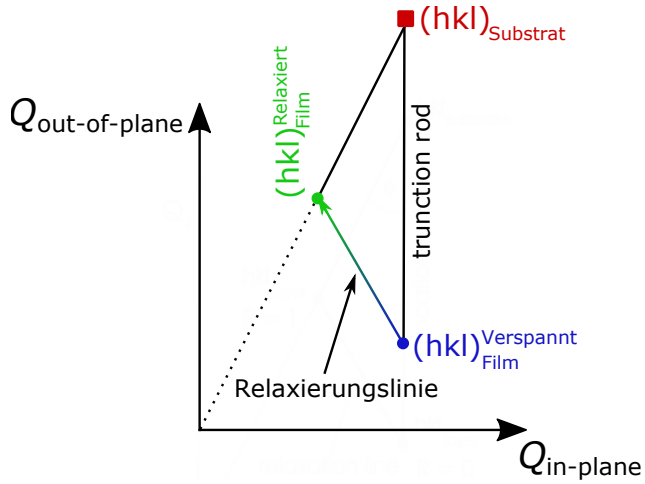
von reziproken Gittervektoren gefunden werden kann, bei der gilt:

- (1)  $\vec{b}_1$  ist parallel zur out-of-plane Richtung und
- (2)  $\vec{b}_2$  ist parallel zur in-plane Richtung und  
liegt in der von  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_s$  aufgespannten Streuebene

kann der Streuvektor  $\vec{Q}$  vollständig durch

$$\vec{Q} = \underbrace{\frac{Q_{\text{out-of-plane}}}{|\vec{b}_1|}}_{=h'} \cdot \vec{b}_1 + \underbrace{\frac{Q_{\text{in-plane}}}{|\vec{b}_2|}}_{=k'} \cdot \vec{b}_2 =: \vec{G}_{(h'k'l')_{\mathcal{B}}} = \vec{G}_{(hkl)} \quad (3.12)$$

beschrieben werden, wobei die millerschen Indizes  $(h'k'l')_{\mathcal{B}}$  bezüglich der Basis  $\mathcal{B}$  definiert sind und aus den ursprünglichen  $(hkl)$  bestimmt werden können. Da im vollständig verspannten Zustand der Dünnsfilm die in-



**Abb. 3.10.:** Position des (un)verspannten Filmgitterpunkts in (grün) blau in Bezug auf das Substrat (rot) bei (pseudo) kubischen Systemen. Abbildung nach U. Pietsch, V. Holy und T. Baumbach: *High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures*, S. 191, Copyright (2013) [109], mit Erlaubnis von Springer Nature.

plane Gitterperiodizität des Substrats adaptiert, somit  $\vec{b}_2^{\text{Film}} = \vec{b}_2^{\text{Substrat}}$  ist und die selbe  $(h'k'l')_{\mathcal{B}}$  Netzebene betrachtet wird, muss der Peak des Dünnsfilms in der gemessenen RSM die gleiche in-plane Komponente des Streuvektors  $Q_{\text{in-plane}}$  wie das Substrat haben.

Bei einsetzender Relaxierung des Systems ist  $\vec{b}_2^{\text{Film}}$  nur noch parallel zu  $\vec{b}_2^{\text{Substrat}}$ , womit der Gitterpunkt über die Relaxierungslinie in Richtung der sogenannten Ursprungsgeraden zurück wandert. In Abbildung 3.10 ist beispielhaft für ein (pseudo) kubisches System die Bewegung eines solchen (hkl) Gitterpunktes mit in-plane Komponente im reziproken Raum vom vollständig verspannten bis zum vollständig relaxierten Zustand in Bezug auf den zugehörigen (hkl) Gitterpunkt des Substrats gezeigt. Die exakte Richtung der Relaxierungslinie und damit die out-of-plane Komponente  $Q_{\text{out-of-plane}}$  des vollständig verspannten Streuvektors des Dünnsfilmmaterials ist dabei abhängig von den elastischen Konstanten des Materials und kann bei deren Kenntnis berechnet und mit Messungen verglichen werden [99].

### 3.4. Ramanspektroskopie

In Abschnitt 3.3 (Röntgenbeugungsexperimente) wurde ein möglicher Zugang zu den strukturellen Informationen eines Dünnsfilms diskutiert, der zum Beispiel durch das Verschwinden des eigentlichen Signals hinter dem Hintergrundsignal des Substrats verwehrt sein kann. Einen alternativen Zugang bietet dann die Ramanspektroskopie, die über das gemessene Phononenspektrum Rückschlüsse auf die strukturellen Eigenschaften des Dünnsfilms ermöglichen kann. Die in dieser Arbeit gezeigten Ramanspektren wurden in Kollaboration mit M.Sc. Sebastian Merten am 1. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen aufgenommen und analysiert.

#### Grundlagen der Ramanstreuung – Der (Anti-)Stokes-Prozess

Als Ramanstreuung bezeichnet man die inelastische Streuung von monochromatischem Licht an einem Streumedium [110, 111]. Da der typische Ramanquerschnitt klein gegenüber der elastischen Rayleighstreuung ist,

wird in modernen Ramanspektrometern in der Regel ein Laser zur Anregung verwendet [111]. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wechselwirken die vom Laser emittierten Photonen ( $E_i = \hbar\omega_i$ ,  $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$ ) im Ramanspektrometer mit dem Streumedium Raman aktiv, wobei es zum Impuls- und Energieübertrag kommt. Hierbei unterscheidet man zwischen den beiden in Abbildung 3.11 gezeigten Prozessen:

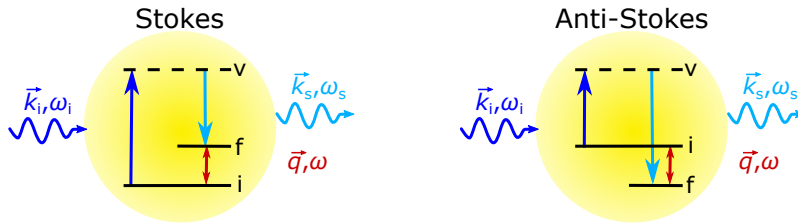
(1) **Stokes-Prozess**

Unter Erzeugung einer elementaren Anregung ( $\vec{q}, \omega$ ) wird Energie in das Streumedium eingekoppelt, sodass die gestreuten Photonen ( $E_s = \hbar\omega_s$ ,  $\vec{p}_s = \hbar\vec{k}_s$ ) zu kürzeren Frequenzen verschoben sind [110].

(2) **Anti-Stokes-Prozess**

Unter Vernichtung einer elementaren Anregung wird Energie aus dem Streumedium ausgekoppelt, so dass die gestreuten Photonen zu höheren Frequenzen verschoben sind [110]. Hierfür muss sich das Streumedium vorher bereits in einem angeregten Zustand befinden haben [110].

In Festkörpern ist unter Standardbedingungen der Impulsübertrag mit  $\sim 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  etwa tausend mal kleiner als charakteristische Phononwellenvektoren [110], so dass die Ramanstreuung mit  $\vec{q} \rightarrow 0$  auf den  $\Gamma$ -Punkt beschränkt ist [112]. In einem klassischen Modell wird durch das einge-



**Abb. 3.11.:** Schematische Darstellung der Ramanstreuung im Energiediagramm. Der Anfangszustand ist mit i gekennzeichnet, der virtuelle Zustand mit v. Bei der Stokes-Streuung liegt der Endzustand f energetisch oberhalb des Anfangszustands, bei der Anti-Stokes-Streuung hingegen unterhalb. Abbildung aus Eur. Pharm. Rev., **7**, M. Opel und F. Venturini, *Raman Scattering in Solids*, S. 3, Copyright (2002) [110], mit Genehmigung von M. Opel.

strahlte elektrische Feld des Lasers  $\vec{E} = \vec{E}_i \cos \omega_i t$  ein elektrischer Dipol

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_i \cos \omega_i t \quad (3.13)$$

angeregt, wobei  $\alpha$  der Polarisierbarkeitstensor ist, der von den Positionen der einzelnen Atome im Kristall abhängt und die charakteristische Größe des untersuchten Systems ist [111]. Dieser lässt sich als Taylor-Reihe der Normalmoden  $\vec{q}_m = \vec{q}_0 \cos \omega_m t$  entwickeln [112]

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_m \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \vec{q}_m} \bigg|_0 \vec{q}_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial \vec{q}_m \partial \vec{q}_n} \bigg|_0 \vec{q}_m \vec{q}_n + \dots \quad (3.14)$$

so, dass sich für den induzierten Dipol aus Gleichung (3.13)

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \alpha_0 \vec{E}_i \cos(\omega_i t) + \frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}_m} \bigg|_0 \vec{q}_0 \cos(\omega_m t) \vec{E}_i \cos(\omega_i t) + \dots \\ &= \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_i \cos(\omega_i t)}_{=: \vec{P}_{\text{Rayleigh}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}_m} \bigg|_0 \vec{q}_0 \vec{E}_i \cos\{(\omega_i + \omega_m)t\}}_{=: \vec{P}_{\text{Anti-Stokes}}} + \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}_m} \bigg|_0 \vec{q}_0 \vec{E}_i \cos\{(\omega_i - \omega_m)t\}}_{=: \vec{P}_{\text{Stokes}}} + \dots \end{aligned} \quad (3.15)$$

ergibt. Der erste Term beschreibt dabei die elastische Rayleighstreuung bei der es im Gegensatz zu den beiden anderen Termen nicht zu einem Energietransfer zwischen Photon und Streumedium kommt. Weiterhin zeigt Gleichung (3.15), dass eine Normalmode nur dann Raman aktiv ist, wenn sich der Polarisierbarkeitstensor während einer Schwingung ändert  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}_m} \bigg|_0 \neq 0\right)$  [111]. Die Intensität  $I$  des Raman gestreuten Lichts ist durch die Projektion des induzierten Dipolmoments

$$I \propto \left| \vec{e}_f \cdot \underbrace{\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}_m} \bigg|_0 \vec{q}_m}_{=: \mathcal{R}} \cdot \vec{e}_i \right|^2 \quad (3.16)$$

gegeben, wobei  $\vec{e}_i$  ( $\vec{e}_f$ ) die Polarisationsrichtung des einfallenden (gestreu-

ten) Lichts und  $\mathcal{R}$  der sogenannte Raman Tensor ist [112, 113].

Gruppentheoretische Methoden ermöglichen in Kristallen die Symmetriestimmung des Raman Tensors, wobei sich zeigt, dass die Symmetrie des Raman Tensors nur von der Punktgruppe des Kristalls abhängt [112, 113] und somit die beispielsweise in [114] tabellierten Zusammenhänge genutzt werden können. Für das in dieser Arbeit untersuchte geordnete Doppelperowskite  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ist die Raumgruppe  $I2/m$  (No. 12) [39] und damit die Punktgruppe  $C_{2h}$  ( $2/m$ ). Für den Raman Tensor ergibt sich damit nach [114] folgende Symmetrie:

$$A_g : \begin{pmatrix} a & d \\ & b \\ d & c \end{pmatrix} \quad B_g : \begin{pmatrix} & e & \\ e & & f \\ & f & \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

### Aufbau des verwendete Ramanspektrometer

In dieser Arbeit wurde ein LabRAM HR Evolution der Firma Horiba Scientific in backscattering Geometrie verwendet [115]. Da in dieser Geometrie der einfallende und der gestreute Strahl den selben Strahlengang durchlaufen, erlaubt sie zusammen mit einem Mikroskopenaufsatz durch eine veränderliche Fokustiefe eine tiefenabhängige Analyse des Raman Signals. Die Anregung realisiert ein Nd:YAG Laser mit  $\lambda = 532 \text{ nm}$  oder alternativ ein HeNe-Laser mit  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Ein Edge-Filter vor dem Spektroskop verhindert die Übersättigung des Raman Signals durch den Rayleigh gestreuten Strahl, limitiert aber auch die minimal detektierbare Ramanverschiebung auf typischerweise  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  [116]. Aufgrund der technischen Realisierung des Spektroskops können nur Stokes-Prozesse beobachtet werden, wobei die in das Streumedium eingekoppelte Energiedifferenz mittels eines CCD-Detektors als Ramanverschiebung von der Basislinie des Lasers bestimmt wird. Mit Hilfe der Auswahlregeln (Gleichung (3.17) in (3.16)) lässt sich durch polarisationsabhängige Messungen die Symmetrie einer Mode bestimmen. Hierfür kann der linear polarisierte Primärstrahl mit einem  $\lambda/2$ -Plättchen zwischen P- und S-Polarisation gedreht werden. Vor dem Detektor selektiert ein Analysatorkristall zwischen den beiden Polarisationsrichtungen.

### 3.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden dünne Querschnittslamellen einer Probe mit einem fokussierten hochenergetischen Elektronenstrahl durchstrahlt, wobei elastisch und inelastisch Wechselwirkungen mit den Atomen, den Phononen und dem Elektronensystem der Probe zur Abbildung der chemischen Struktur genutzt werden [25]. Die in dieser Arbeit vorgestellten TEM-Aufnahmen wurden durch Dr. Vladimir Roddatis vom Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt und analysiert. Die Messungen wurden an einem Titan E-TEM 80-300 der Firma FEI durchgeführt, welches bei 300 kV Beschleunigungsspannung betrieben wurde und mit einem Quantum ER GIF der Firma Gatan ausgestattet ist. Die damit im Hochwinkelring-Dunkelfeld-Raster-TEM Verfahren (HAADF-STEM) erreichbare Ortsauflösung liegt bei 0.05 nm und ermöglicht somit Auflösung auf atomarer Skala [117]. Die benötigten TEM-Lamellen wurden ebenfalls von Dr. Roddatis mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) in einem Nova NanoLab 600 DualBeam Gerät der Firma FEI präpariert. Neben der in dieser Arbeit verwendeten HAADF-STEM Methode, auf die im Folgenden noch näher eingegangen wird, gibt es eine Vielzahl an weiteren Abbildungsverfahren, für die an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur [117–120] verwiesen sei.

#### Das HAADF-STEM Verfahren

Vergleichbar mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) wird im STEM Modus der auf wenige Ångström Durchmesser fokussierte Elektronenstrahl über die Probe gerastert und die verschiedenen Detektorsignale<sup>3</sup> simultan und positionsabhängig aufgezeichnet [120]. Die ringförmigen Dunkelfeld (ADF) und Hochwinkelring-Dunkelfeld (HAADF) Detektoren unterscheiden sich dabei nur in ihren charakteristischen Radien<sup>4</sup> und ihrer Position im Strahlengang; somit also nur im Bereich des Öffnungswinkels zum ungestreuten Strahl unter dem die gestreuten Elektronen detektiert werden. Typischerweise liegt die Untergrenze eines HAADF Detektors bei  $\sim 50$  mrad [121] und die in diesen Bereich gestreuten Elektronen wer-

---

<sup>3</sup>in der Regel HAADF, ADF und BF

<sup>4</sup>d.h. im Innen- und Außendurchmesser des Ringdetektors



den als Rutherford-artig angesehen [122]. Die im HAADF-STEM Verfahren gemessenen Intensitäten  $I(x,y)$  sind damit exponentiell abhängig von der Ordnungszahl  $Z$  des streuenden Elements an der Position  $(x,y)$ , wobei typischerweise  $I \propto Z^{1.6-1.9}$  gilt und somit eine positionsabhängige Elementklassifizierung anhand der Intensitäten ermöglicht [123].

## 3.6. Synchrotronspektroskopie

Anders als die in den vorherigen Abschnitten 3.3 – 3.5 beschriebenen Labormethoden bieten die beiden in dieser Arbeit verwendeten Synchrotronspektroskopietechniken einen direkten Zugang zu den elektronischen Eigenschaften des untersuchten Materials und eröffnen somit die Möglichkeit direkt die durch epitaktische Verspannung induzierten strukturellen Änderungen und die daran geknüpften Änderungen der elektronischen Struktur zu analysieren.

Beispielsweise können mittels polarisationsabhängiger Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an einer festen Elementkante Aussagen über den Valenzzustand, sowie über das lokale Energieniveauschema und damit über die lokale orbitale Struktur des untersuchten Elements getroffen werden, wohingegen die harte Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HAXPES) zur Analyse des Valenzbands herangezogen werden kann. Nach einer kurzen Einführung in die Funktionsweise eines Synchrotrons sollen die beiden oben genannten Methoden näher vorgestellt werden, wobei bereits an dieser Stelle für eine detaillierte Beschreibung auf entsprechende Fachliteratur [124–133] verwiesen sei.

### Funktionsweise eines Synchrotrons als Quelle für Röntgenstrahlung

Moderne Synchrotrons, welche zur Erzeugung von weicher und harter Röntgenstrahlung genutzt werden, sind im Wesentlichen aus fünf Unter-einheiten aufgebaut, die in Abbildung 3.12 schematisch gezeigt sind und sich wie folgt zusammen setzen [127]:

#### (1) Erzeugung und Linearbeschleunigung der Elektronen

Die benötigten Elektronen werden mittels einer Elektronenkanone (e-gun) emittiert, in einem Linearbeschleuniger (LINAC) auf

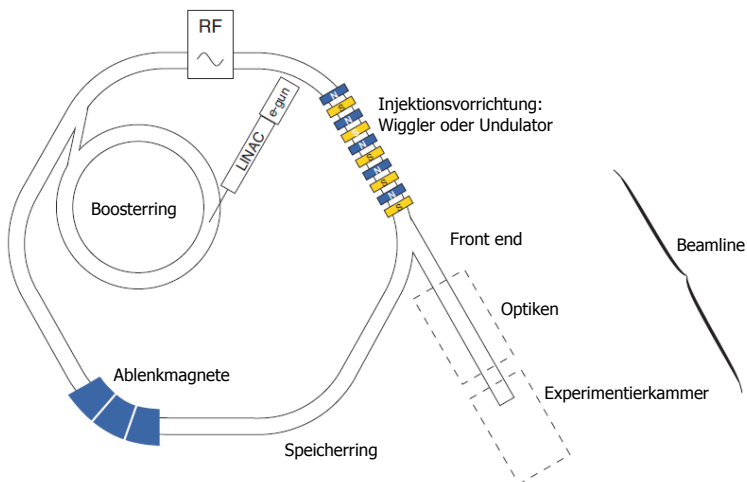
$\sim 100$  MeV vorbeschleunigt und anschließend in den Boosterring eingekoppelt [127].

## (2) Boosterring

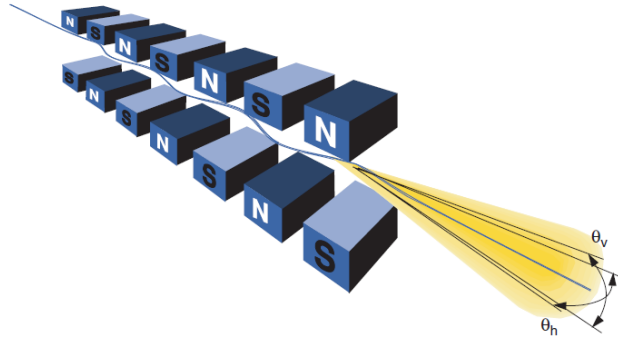
Im Boosterring werden die Elektronen bereits auf ihre Zielenergie (zum Beispiel 8 GeV beim SPring-8) beschleunigt und periodisch in den Speicherring injiziert [127]. Im modernen „Top-Up-Verfahren“ erfolgt dies üblicherweise bereits bei einem Strahlstromverlust im Speicherring von  $\sim 1$  mA, also typischerweise alle zwei bis drei Minuten [127].

## (3) Speicherring

Der Speicherring enthält den zur Erzeugung der Röntgenstrahlung benötigten relativistischen Elektronenstrahl, der über das magnetische Gitter, bestehend aus Ablenkmagneten (Dipol), Fokussiermagneten (Quadrupol), chromatische Abberationskorrekturmagneten (Sextupol) und sogenannten Injektionsmagneten, auf eine quasi Kreisbahn gezwungen wird und dessen Energieverlust durch eine RF-Quelle ausgeglichen wird [127].



**Abb. 3.12.:** Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten eines modernen Synchrotrons. Abbildung nach P. Willmott: *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*, S. 41, Copyright (2011) [127], mit Erlaubnis von John Wiley & Sons.



**Abb. 3.13.:** Schematische Darstellung einer Injektionsvorrichtung eines modernen Synchrotrons. Erkennbar ist die Amplifikation der Photonenzahl durch die mehrfache Auslenkung des Elektronenstrahls. Abbildung aus P. Willmott: *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*, S. 57, Copyright (2011) [127], mit Erlaubnis von John Wiley & Sons.

#### (4) Die Injektionsmagneten: Wiggler und Undulator

Zwar wird bereits an den Ablenkmagneten des Synchrotrons Röntgenstrahlung erzeugt, jedoch können spezielle Injektionsvorrichtungen die Brillianz, die Fluenz und die Intensität der Röntgenstrahlung signifikant erhöhen [127]. Hierfür wird der Elektronenstrahl auf einem geraden Teilstück durch ein Array aus Magneten (siehe Abbildung 3.13) mehrfach ausgelenkt. Bei den möglichen Magnetgeometrien wird typischerweise zwischen Wiggler (hohe Photonenergien mit breitem Spektrum) und Undulatoren (niedrigere Photonenergien mit scharfen Spektrum) unterschieden [127].

#### (5) Die Beamline

Die Beamline, der eigentliche Ort an dem das Experiment stattfindet, schließt sich axial an die Injektionsvorrichtung oder tangential an die Ablenkmagneten an und besteht aus Front end, Optiken und der Experimentierkammer [127]. Das Front end koppelt den Röntgenstrahl aus dem Speicherring aus und definiert eine erste Röntgenstrahlgeometrie [127]. Diese wird durch zusätzliche Optiken weiter verfeinert, um abschließend in das eigentliche Experiment in der Experimentierkammer eingekoppelt zu werden [127].

### 3.6.1. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) basiert auf der Dipol erlaubten Anregung eines gebundenen, kernnahen Elektrons in einen unbesetzten Zustand durch Absorption eines Röntgenquants spezifischer Energie [124] und die damit verbundene Verringerung der Intensität gemäß des Beer'schen Gesetzes ( $I \propto \exp(-\mu(h\nu)t)$ ) [128]. Die für den Dipolübergang nötige Energie ist elementspezifisch und ermöglicht daher durch geeignete Wahl des Energiefensters der Röntgenstrahlung eine elementselektive Untersuchung der Probe [124]. In  $3d$  Übergangsmetalloxiden wird typischerweise das Energiefenster so gewählt, dass ein  $2p$  Elektron in ein unbesetztes  $3d$  Niveau angeregt wird, womit das XAS-Spektrum Informationen über die Valenzschale des untersuchten Übergangsmetalls enthält [124]. Historisch wird dieser Übergang als  $L_{2,3}$ -Kante bezeichnet und der Absorptionskoeffizient  $\mu$  kann nach [131, 132] in der Dipolapproximation durch

$$\mu_q(h\nu) = \sum_{\langle \Phi_f |} \left| \langle \Phi_f | rC_q^{(1)} | \Phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f + h\nu) \quad (3.18)$$

beschrieben werden, wobei  $|\Phi_i\rangle$  ( $\langle \Phi_f|$ ) die initialen (finalen) Zustände des betrachteten Systems,  $q$  die Polarisation der Röntgenstrahlung und  $rC_q^{(1)}$  der entsprechende Dipoloperator ist [124]. Durch die Polarisationsabhängigkeit des Spektrums (Gleichung (3.18)) können lineare Dichroismus Messungen (XAS-LD) weitere Hinweise auf den Grundzustand des Systems liefern. Dafür werden typischerweise die XAS-LD Spektren von oktaedrisch koordinierten Übergangsmetalloxiden im Rahmen eines Cluster Modells (Übergangsmetalloxide + 6 Sauerstoffatome) berechnet und an die gemessenen Spektren durch Variation der Kristallfeldaufspaltung, der Orbitalenbesetzung und der Einführung möglicher weiterer Aufspaltungen, wie beispielsweise durch den Jahn-Teller-Effekt<sup>5</sup>, angepasst. Für weitere Details zur Cluster-Kalkulation sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur [124–126] verwiesen.

---

<sup>5</sup>Aufspaltung der  $e_g$  und  $t_{2g}$  Niveaus durch tetragonale Verzerrung des Sauerstoff-oktaeders [45] (siehe auch Abschnitt 2.1.1)

## XAS – Messmethoden

In der Literatur [128–130] werden im wesentlichen drei Möglichkeiten zur Aufnahme von XAS Spektren diskutiert. Neben der direkten Methode, bei der die Abschwächung der Intensität des transmittierten Röntgenstrahls direkt gemessen werden kann, existieren zwei indirekte Methoden, die die Rekombination der Elektronen innerhalb der Probe und die daran geknüpften sekundären Prozesse zur Bestimmung des XAS Spektrums nutzen [128]. Im Gegensatz zur Transmissionsmethode sind diese indirekten Verfahren oberflächensensitiv und ermöglichen daher auch XAS Messungen an dickeren Proben, die ansonsten nicht vollständig vom Röntgenstrahl durchstrahlt werden könnten.

In dieser Arbeit wurde die Elektronenausbeutemethode (englisch: electron yield) zur Messung der XAS Spektren verwendet. Bei dieser wird ausgenutzt, dass das kernnahe Loch im  $2p$  Niveau im wesentlichen unter Augerelektronenzerfall gefüllt wird und somit nach der Absorption eines Röntgenquants ein Elektron in der Probe fehlt [128, 130]. Da die Probe elektrisch isoliert gelagert ist, kann über ein an die Probe angeschlossenes Amperemeter der durch die entstandene Potentialdifferenz resultierende Probenstrom gemessen werden. Dieser stellt wiederum ein Maß für den Absorptionskoeffizienten  $\mu_q(h\nu)$  dar. Die XAS Messungen wurden in Kollaboration mit Dr. Chun-Fu Chang vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe Dresden am NSRRC in Taiwan durchgeführt.

### 3.6.2. Harte Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Im Unterschied zur Röntgenabsorptionsspektroskopie werden bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die gebundenen Elektronen nicht in einen ungebundenen Zustand, sondern bis ins Vakuum angeregt, um dort energie- und winkelaufgelöst analysiert zu werden [133]. Die herausgelösten Elektronen müssen neben der Bindungsenergie  $E_B$  auch die Austrittsarbeit  $\phi$  überwinden, so dass für die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen nach [133] gilt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - |E_B| - \phi \quad (3.19)$$

Neben der Analyse der kernnahen Level kann mittels XPS auch das Valenzband untersucht werden, wobei der detektierte Photostrom nach [133]

in diesem Fall vom Wellenvektor  $\vec{k}_i$  ( $\vec{k}_f$ ) des initialen (finalen) Zustand abhängt und durch

$$\begin{aligned}
I(E, h\nu) \propto \sum_{i,f} \frac{\Im \Sigma(\vec{k}_i)}{\left(E - E^0(\vec{k}_i) - \Re \Sigma(\vec{k}_i)\right)^2 + (\Im \Sigma(\vec{k}_i))^2} \\
\times \frac{|\tilde{M}_{i,f}|^2}{\left(k_{i\perp}^{(1)} - k_{f\perp}^{(1)}\right)^2 + \left(k_{i\perp}^{(2)}\right)^2} \cdot \delta\left(\vec{k}_{i\parallel} - \vec{k}_{f\parallel} + \vec{G}_{\parallel}\right) \delta\left(\vec{k}_i - \vec{k}_f + \vec{G}\right) \\
\times \delta\left(E^1(\vec{k}_f) - E^1(\vec{k}_i) - h\nu\right) \delta\left(E - E^1(\vec{k}_f) + \phi\right) \cdot f(E, T)
\end{aligned} \tag{3.20}$$

beschrieben wird. Hierbei ist  $f(E, T)$  die Fermifunktion,  $\Sigma$  die Selbstenergie,  $\tilde{M}_{i,f}$  das Matrixelement zwischen initialen und finalen Zustand und  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor. Die mittels XPS erreichbare Analysetiefe hängt von der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Material und damit direkt von der Restmenge an Energie vom Energietransfer der eingesetzten Röntgenstrahlung ab. Typische Röntgenquellen von XPS-Experimente liefern Röntgenstrahlung mit  $E \sim 1.5 \text{ keV}$  (Al  $K_\alpha$  [134]), womit die inelastische mittlere freie Weglänge typischerweise  $\sim 10 - 20 \text{ \AA}$  [135] beträgt. Da die Proben dieser Arbeit zum Schutz vor Degeneration mit einer mindestens  $2 \text{ nm}$  dicken kristallinen  $\text{SrTiO}_3$  Schicht überzogen wurden, sind klassische XPS Experimente aufgrund der kleinen inelastischen mittleren freien Weglänge nicht möglich.

Daher wurde auf die Röntgenphotoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung (HAXPES) ausgewichen, bei der Röntgenquanten mit höherer Energie  $E \sim 6.8 \text{ keV}$  genutzt werden, so dass größere typische inelastische mittlere freie Weglängen  $\sim 100 - 200 \text{ \AA}$  [135] erreicht werden und die Proben so durch die protektiven  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschichten hindurch untersucht werden konnten. Zur Bestimmung der Fermienergie wurde am Ende einer jeden Valenzbandmessung ein Goldstandard auf gleichem Potential gemessen. Die HAXPES Messungen wurden in Kollaboration mit Dr. Chun-Fu Chang vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe Dresden an der Max-Planck-NSRRC HAXPES Station der Taiwan Undulator Beamline BL12XU am SPring-8 in Japan durchgeführt.

## 3.7. Magnetometrie

Die Magnetisierungsmessungen dieser Arbeit wurden an einem kommerziellen SQUID<sup>6</sup>-Magnetometer des Typs MPMS<sup>7</sup> 3 der Firma Quantum Design durchgeführt. Das Gerät erlaubt temperatur- und feldabhängig Messungen der Magnetisierung im Bereich von  $T = 2\text{ K} \dots 400\text{ K}$  bei einem maximalen Feld von  $H_{\text{max}} = 70\text{ kOe}$ . Nach einer kurzen Einführung in die generelle Funktionsweise eines SQUID-Magnetometer soll dieser Abschnitt sich vor allem der Hintergrundabzugsroutine widmen, die aufgrund der sehr kleinen Probensignale im Vergleich zum Signal des puren Substrats nötig wurde. Für eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise eines SQUID-Magnetometers sei daher bereits an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur zum Beispiel [136, 137] verwiesen.

### Funktionsweise eines SQUID-Magnetometers

Im DC-Betriebsmodus des Geräts wird die Probe mittels GE-Lack auf einem Quarzglasstab befestigt und anschließend bei stabiler Temperatur und stabilisiertem Feld zweimal (aufwärts und abwärts Bewegung) durch ein Gradiometer zweiter Ordnung<sup>8</sup> gefahren. Durch die Magnetisierung  $M$  der Probe führt diese Bewegung zu einer Änderung des magnetischen Flusses  $\phi$  in den supraleitenden Pickup-Spulen des Gradiometers, wodurch es zu einer Spannungsinduktion  $U_{\text{ind}} \propto \dot{\phi}$  kommt, die über einen supraleitenden Flusstransformator in ein rf-SQUID eingekoppelt wird. Die am rf-SQUID abgreifbare Spannung wird probenpositionsabhängig aufgezeichnet und mit der in [138] genannten Funktion

$$V_{\text{SQUID}}(z) = c + l \cdot (z - z_0) + p \cdot \left[ 2 \left( r^2 + (z - z_0)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} - \left( r^2 + ((z - z_0) + d)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} - \left( r^2 + ((z - z_0) - d)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} \right] \quad (3.21)$$

---

<sup>6</sup>Abkürzung aus dem Englischen: Superconducting Quantum Interference Device

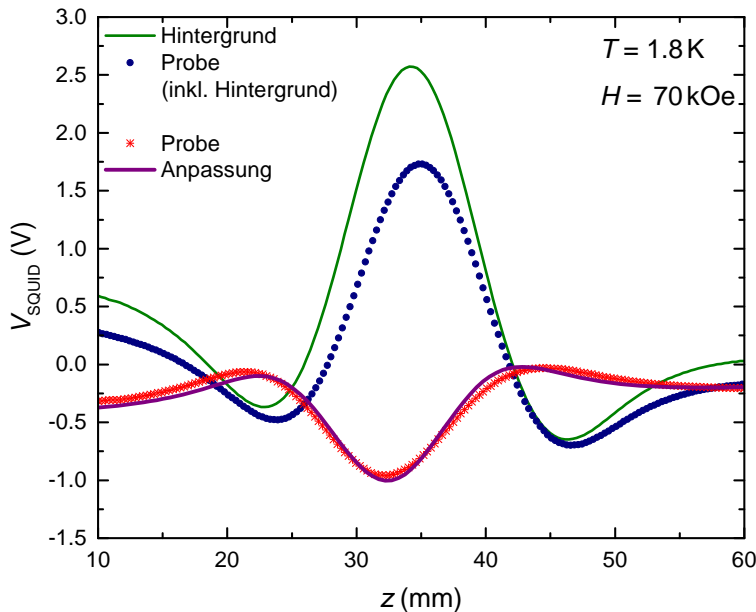
<sup>7</sup>Abkürzung aus dem Englischen: Magnetic Property Measurement System

<sup>8</sup>Generell besteht ein Gradiometer zweiter Ordnung aus drei Spulen im selben Abstand  $d$  zueinander, wobei die Windungen der beiden äußeren Spulen der inneren Spule entgegengesetzt verlaufen. Im Fall des MPMS 3 sind die beiden äußeren Spulen aus einer einzigen Windung und die innere aus zwei Windungen gefertigt.

analysiert. Die Magnetisierung der Probe ist nach [138] proportional zum Fitparameter  $p$ , wobei der Proportionalitätsfaktor anlagenspezifisch ist und mittels eines Pt Standards bestimmt werden muss. Durch die induktive Kopplung des Gradiometers an das rf-SQUIDs ergibt sich die hohe Sensitivität dieses Magnetometertyps, da aufgrund der Flussquantisierung im rf-SQUID bereits kleinste Änderungen der Induktionsspannung im Gradiometer und damit kleinste Änderungen der Probenmagnetisierung  $M$  detektierbar sind.

### Die Hintergrundabzugsroutine

Kleinste Probensignale im Vergleich zum Signal des puren Substrats machen es notwendig das Probensignal vor der Analyse sauber vom Hintergrund zu trennen. Hierfür wird das zu beschichtende Substrat bereits vor dem Depositionsprozess mit der später gewünschten Sequenz gemessen und dabei das Raw SQUID-Signal für jeden Messpunkt mit aufgezeich-



**Abb. 3.14.:** Raw SQUID-Signal einer 250 nm dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Probe auf einem  $(111)_c$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  Substrat bei  $T = 1.8\text{ K}$  und  $H = 70\text{ kOe}$ .



net. Nach der Filmdeposition wird die Probe exakt an der selben Position auf dem Quarzglasstab mit der gleichen Menge GE-Lack befestigt und die Messsequenz erneut durchlaufen. Eine in Zusammenarbeit mit Dr. Anton Jesche in Python implementierte Hintergrundabzugsroutine extrahiert aus beiden Messungen für jeden Messpunkt das Raw SQUID-Signal der Probe (punktweise Subtraktion des Hintergrunds) und analysiert dieses mit dem in Gleichung (3.21) genannten Zusammenhang um die Probenmagnetisierung  $M$  zu erhalten. Abbildung 3.14 zeigt die Schritte der Hintergrundabzugsroutine am Beispiel einer 250 nm dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Probe auf einem  $\text{SrTiO}_3$  Substrat bei  $T = 1.8 \text{ K}$  und  $H = 70 \text{ kOe}$ . Über die Parameter der Anpassungsfunktion kann das magnetische Moment der Probe zu  $M = 0.22(2) \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  bestimmt werden.

## 3.8. Elektrischer Transport

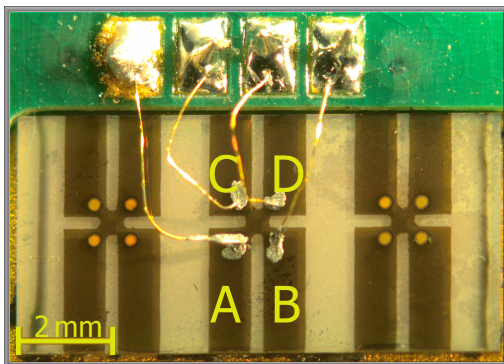
Die temperatur- und feldabhängigen Messungen des elektrischen Transports wurden in einem Physical Property Measurement System (PPMS) der Firma Quantum Design durchgeführt. Die am Lehrstuhl vorhandene Ausführung des Geräts erlaubt Messungen im Temperaturbereich von  $T = 2 \text{ K} \dots 400 \text{ K}$  bis zu einem maximalen Feld von  $\mu_0 H_{\text{max}} = 14 \text{ T}$ .

Wegen den zu erwartenden großen absoluten Widerständen<sup>9</sup> sehr dünner (20 nm)  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Proben wurde nicht die Standard-Vierpunkt-Messbrücke der DC Option verwendet, sondern ein eigener externer Messaufbau realisiert und verwendet. Dieser setzt sich aus einem Keithley 2400 als Stromquelle und einem Keithley 2000 (bis  $\text{M}\Omega$ ) beziehungsweise einem Keithley 6514 (bis  $\text{G}\Omega$ ) als Voltmeter zusammen und hat gegenüber der PPMS Standard-Vierpunkt-Messbrücke den Vorteil einer wesentlich höheren maximalen Prägespannung (200 V gegenüber 95 mV) und einer größeren Eingangsimpedanz am Voltmeter, so dass der Standard-Vierpunkt-Messbereich des PPMS, der bis etwa  $\sim 1 \text{ M}\Omega$  [139] geht, deutlich erweitert werden kann.

---

<sup>9</sup>Abschätzung:

Transport durch lithographiertes Rechteck (vergleiche Abbildung 3.15), spezifischer Widerstand im Bulk  $\rho(2 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^{-1} \Omega\text{m}$  [1] und Schichtdicke  $\sim 20 \text{ nm} \Rightarrow R(2 \text{ K}) \approx 10 \text{ M}\Omega$



**Abb. 3.15:**

*In-situ* lithographierte und kontaktierte Probe auf einem PPMS-Puck.

2 Konfigurationen:

$$(i) R_{AB,CD} = \frac{I_{A \rightarrow B}}{U_{C \rightarrow D}}$$

$$(ii) R_{BD,AC} = \frac{I_{B \rightarrow D}}{U_{A \rightarrow C}}$$

Gemessen wurde in der in Abbildung 3.15 gezeigten Van-der-Pauw Geometrie mit alternierender Polarität des eingepprägten Stroms zur Vermeidung von Aufladungseffekten. Durch die Messung des absoluten Widerstands in zwei zueinander zyklisch permutierten Konfigurationen

- (1) Strom  $I$  durch  $A \rightarrow B$  und Spannung  $U$  von  $C \rightarrow D$

$$\Rightarrow R_{AB,CD} = \frac{I_{A \rightarrow B}}{U_{C \rightarrow D}}$$

- (2) Strom  $I$  durch  $B \rightarrow D$  und Spannung  $U$  von  $A \rightarrow C$

$$\Rightarrow R_{BD,AC} = \frac{I_{B \rightarrow D}}{U_{A \rightarrow C}}$$

kann der spezifische Widerstands  $\rho$  durch Lösung der Van der Pauw Gleichung

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{BD,AC}\right) = 1 \quad (3.22)$$

bestimmt werden, wobei  $d$  die Schichtdicke des Films ist [140].

# Kapitel 4

## Verspannungseffekte in $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Epitaktische Verspannungen können ähnlich zu hydrostatischen oder uniaxialen Druckexperimenten im Bulk die physikalischen Eigenschaften des untersuchten Materials grundlegend ändern. So konnten beispielsweise Si und Xi zeigen, dass in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  Dünnschichten durch epitaktische Verspannung ein Isolator–Supraleiter–Übergang getrieben werden kann [141].

In dem in dieser Arbeit untersuchten Materialsystem  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  konnten ebenfalls die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Orientierung der magnetisch leichten Achse und dessen Einfluss auf die Magnetotransporteigenschaften, durch die epitaktische Verspannung modifiziert werden. Ausgehend von einer Einführung in das Materialsystem und einer Motivation zur epitaktischen Verspannung werden in diesem Kapitel zunächst die strukturellen Eigenschaften der auf unterschiedlichen Substraten und Substratorientierungen gewachsenen Dünnschichten gezeigt, bevor die verspannungsinduzierten Änderungen der magnetischen Eigenschaften anhand von MPMS und XAS–LD Messungen diskutiert werden.

Anschließend werden die HAXPES Messungen zur Visualisierung der elektronischen Struktur des Valenzbandes als Basis für die temperaturabhängigen elektrischen Transporteigenschaften gezeigt, um dann über diese und die bis dahin gesammelten Erkenntnisse ein Modell zur Erklärung der Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands aufzusetzen. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Darstellung der angepassten Modelle einschließlich einer Diskussion der unterschiedlichen Szenarien anhand der aufgenommenen Magnetowiderstandsdaten.



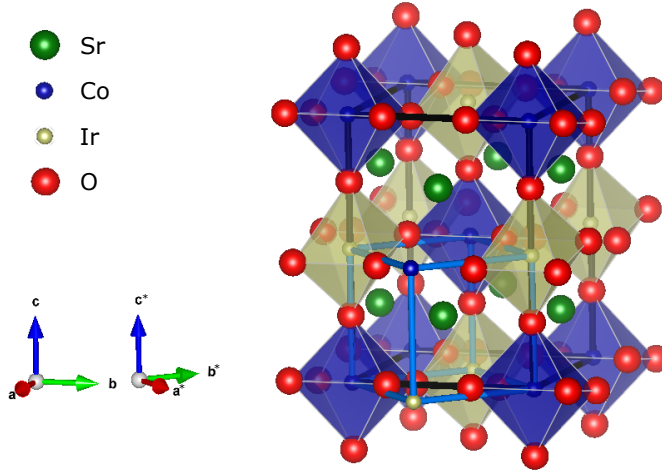
## 4.1. Motivation und Einführung in das Materialsystem $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Künstliche oxidische Überstrukturen eröffnen derzeit den Weg zu völlig neuartiger Physik, die von elektronischer und orbitaler Rekonstruktion [142] über zwei dimensionaler Grenzflächensupraleitung [23] bis hin zu den im Bulk-Pendant nicht vorhandenen, neuartigen topologischen Zuständen [24] reicht, und befinden sich daher im Fokus aktueller Forschung. Beispielsweise fanden kürzlich Matsuno *et al.* in einer Bilage bestehend aus zwei Monolagen  $\text{SrIrO}_3$  und fünf Monolagen  $\text{SrRuO}_3$  auf (001) orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  einen durch Skyrmionenbildung induzierten Grenzflächen getriebenen topologischen Hall-Effekt [24].

Einerseits bietet die MAD Technik in der Ausbaustufe Atomlagenepitaxie (siehe Abschnitt 3.1.2) zwar bereits heute die Möglichkeit künstlichen Überstrukturen zu wachsen, wie Jungbauer *et al.* an Trilagen von 3d Übergangsmetalloxiden [14] und einem künstlichen Aufbau der Ruddlesden-Popper Serie des Strontiumtitanates bis  $n = 4$  [15] gezeigt haben. Andererseits können geordnete Doppelperowskite durch ihre bereits vorhandene natürliche Ordnung (siehe Abschnitt 2.1.2) als Prototypsysteme zur Kombination verschiedenster Übergangsmetalloxide genutzt werden und damit zu faszinierender neuartiger Physik führen.

So umfasst die Klasse der Doppelperowskite bereits heute einige interessante Verbindungen, wie beispielsweise das ferrimagnetische Halbmetall  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [25, 26], bei dem der elektrische Transport im Idealfall komplett Spinpolarisiert ist [27], das multiferroische Material  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  [28], sowie Materialien mit niedrig dimensionalen ( $\text{Ba}_2\text{CuOsO}_6$  [29]) und neuartigen Magnetismus ( $\text{Sr}_2\text{YIrO}_6$  [30]). Vor allem die Kombinationen von B-Platz Kationen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung (4d und 5d Kationen) mit ihren Gegenspielern mit starker elektronischer Korrelation (3d Kationen) sind vielversprechend im Hinblick auf neuartiges elektronisches Verhalten.

Das Doppelperowskit  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  fällt in genau diese Klasse und die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung im Iridium lässt spannende neuartige Physik erhoffen, zumal dies bereits in anderen Iridium basierten Verbindungen wie beispielsweise dem Spin-Bahn gekoppelten Mott-Isolator



**Abb. 4.1.:** Visualisierung der Kristallstruktur von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  mit VESTA [42] basierend auf kristallographischen Daten aus Referenz [39]. Deutlich zu erkennen ist die NaCl artige B-Platz Ordnung, wobei zu Visualisierungszwecken auf die 13.2 % Fehlbesetzung aus der Literatur verzichtet wurde, das durch die kleinere hellblaue Zelle angedeutete pseudo kubische (pc) Untersystem ( $a^*, b^*, c^*$ ) und die alternierenden Co und Ir Lagen in den  $\{111\}_{\text{pc}}$  Richtungen.

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [12] beobachtet wurde. Durch die starke Spin–Bahn–Wechselwirkung und die damit verknüpfte Bildung eines schmalen  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Bands kann im  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  bereits ein sehr moderates Hubbard  $U$  zur Aufspaltung dessen in oberes und unteres Hubbardband und damit zum Spin–Bahn gekoppelten Mott–Isolator führen [12].

### Strukturelle Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

$\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  kristallisiert, wie in Abbildung 4.1 gezeigt, in der monoklinisch verzerrten, B-Platz geordneten Doppelperowskit–Struktur (Raumgruppe:  $I2/m$  (No. 12); Gitterkonstanten:  $a = 5.5134(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.5302(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.8241(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 90.353(2)^\circ$  [39]) mit 13.2 % [39] B-Platz–Fehlbesetzung. Die ebenfalls in Abbildung 4.1 gezeigte pseudo kubische Einheitszelle ist bezüglich der Monoklinen um  $45^\circ$  entlang der  $c$ –Achse verdreht; die pseudo kubische Gitterkonstante<sup>1</sup> liegt bei  $a_{\text{pc}} = 3.907 \text{ \AA}$ .

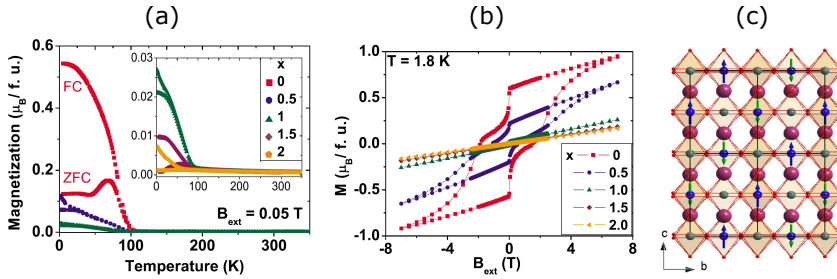
<sup>1</sup>Die pseudo kubische Gitterkonstante ergibt sich nach [143] bei  $Z = 2$  [39] formalen Einheiten pro Einheitszelle durch  $a_{\text{pc}} = \sqrt[3]{\frac{1}{Z}abc} = 3.907 \text{ \AA}$ .

Ausgehend von den beiden Ursprungspersowskiten ( $\text{SrCoO}_3$  und  $\text{SrIrO}_3$ ) würde im Doppelpersowskit für beide B-Platz Kationen eine Valenz von  $4+$  erwartet. Neutronenstreuexperimente in Kombination mit Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigen jedoch eine elektronische Rekonstruktion zu  $\text{Co}^{3+}$  High-Spin (HS) und  $\text{Ir}^{5+}$  mit antiferromagnetischer (AFM) Ordnung vom A-Typ auf dem Co Untergitter inklusive ferromagnetischer Komponenten<sup>2</sup> und einem paramagnetischem Beitrag von den  $\text{Ir}^{5+}$ -Ionen [1–3].

### Magnetische und elektronische Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Eine negative Curie-Weiss Temperatur ( $\Theta = -138.8\text{ K}$  [1]) des Curie-Weiss Fits der Bulk Magnetisierungsmessungen ( $B = 50\text{ mT}$ ) von Narayanan *et al.* bestätigt die antiferromagnetische Ordnung des Systems, das effektive Moment beträgt  $\mu_{\text{eff}} = 5.1\text{ }\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  [1]. Neutronenstreuexperimente

<sup>2</sup>Propagationsvektor  $k = (0, 1/2, 1/2)$ .



**Abb. 4.2.:** Magnetische Eigenschaften von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$  aus Phys. Rev. B, **82**, N. Narayanan, D. Mikhailova, A. Senyshyn, D. M. Trots, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, H. Fuess und H. Ehrenberg, *Temperature and composition dependence of crystal structures and magnetic and electronic properties of the double perovskites  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ )*, S. 6 und S. 7, Copyright (2010) [1], mit Erlaubnis der American Physical Society.

(a) Im Feld von  $B_{\text{ext}} = 0.05\text{ T}$  gekühlte (FC) und im Nullfeld gekühlte (ZFC) temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen.

(b) Feldabhängige Magnetisierung bei  $T = 1.8\text{ K}$ .

(c) Aus Neutronenstreuexperimenten extrahierte magnetische Einheitszelle (Sr violett, Co blau, Ir grün und O rot).

mente in Kombination mit der Aufspaltung zwischen der im Feld (FC) und der im Nullfeld (ZFC) gekühlten Magnetisierungsmessung (siehe Inset der Abbildung 4.2 (a)) sind ein deutlicher Hinweis auf zusätzliche alternierende ferromagnetische Ebenen [1]. Abbildung 4.2 (c) zeigt die von Narayanan *et al.* bestimmte magnetische Einheitszelle. Die Ordnungstemperatur ( $T_N = 70$  K [1]) wird durch lineare Extrapolation des Unterschieds zwischen FC und ZFC Magnetisierungsmessung extrahiert [1].

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Transports zeigt im gemessenen Temperaturbereich nichtmetallisches Verhalten, welches im Tieftemperaturbereich ( $T \lesssim 90$  K) einem 3D variable-range hopping (VRH) Szenario folgt [1]. Bei höheren Temperaturen gelang eine Beschreibung des elektrischen Transports durch ein thermisch aktiviertes Transportszenario nicht und Narayanan *et al.* postulierten basierend auf einer Abschätzung der Bandlücke<sup>3</sup> ( $E_G \leq 50$  meV [1]) einen anderen Elektronenaktivierungsmechanismus [144] als mögliche Lösung [1]. Im ebenfalls durch Narayanan *et al.* untersuchten Magnetowiderstand ( $B = 1$  T) wurden keine signifikanten Effekte und keine Anomalie an der magnetischen Ordnungstemperatur beobachtet [1].

## Motivation zur epitaktische Verspannung

In einigen anderen Perowskiten und auch Doppelperowskiten konnten die magnetischen und elektronischen Eigenschaften bereits durch epitaktische Verspannung gesteuert werden und motivieren daher die systematische Untersuchung dieses Einflusses auch im Fall des in dieser Arbeit untersuchten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ .

Beispielsweise kann durch epitaktische Verspannung (kompressive bzw. tensile) senkrecht zur  $[001]_c$  Richtung das im Bulk ferromagnetisch geordnete  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [145] zu einem Übergang in einen antiferromagnetisch (C-Typ/A-Typ) geordneten Grundzustand getrieben werden, wie Aruta *et al.* anhand von XAS-LD Messungen an dünnen Filmen des Materials zeigen konnten [17]. Ebenfalls durch richtungsabhängige epitaktische Verspannung konnten Du *et al.* im ferrimagnetischen Doppelperowskit  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  die magnetisch weiche Achse zwischen in- und out-

---

<sup>3</sup>Die Bandlücke wurde durch Extrapolation  $x \rightarrow 2$  der Entwicklung der Bandlücke in der Dotierungsserie  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$  von Narayanan *et al.* abgeschätzt [1].



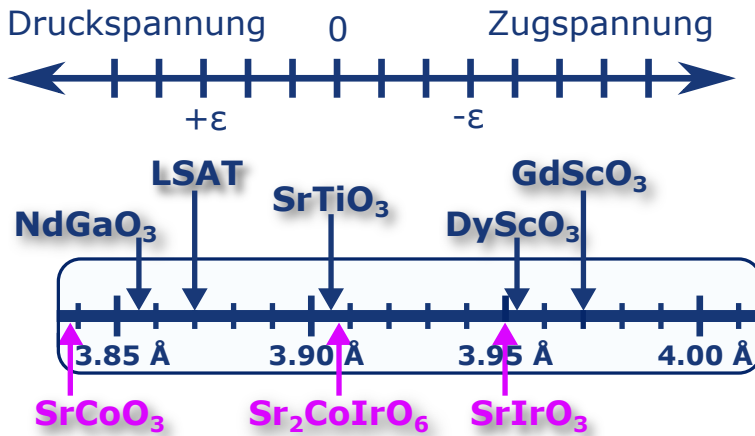
of-plane Richtung rotieren, was in Kombination mit der Halbmetallizität von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  zu einem breiten Spektrum an wissenschaftlichen und technischen Anwendungsmöglichkeiten führt [18]. Da im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ebenfalls ein magnetisch geordneter Grundzustand durch die  $\text{Co}^{3+}$  HS Ionen vorliegt, motivieren die auf Verzerrung der Sauerstoffoktaeder basierenden Ergebnisse des  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (siehe [146]) eine Verspannungsserie (kompressive und tensile) von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  senkrecht zur  $[001]_{\text{pc}}$  Richtung.

Ebenfalls kann diese Verspannungsserie zur Untersuchung einer weiteren fundamentalen Frage der Doppelperowskite genutzt werden, bei der es um den Einfluss epitaktischer Verspannungen auf den Ordnungsgrad der Kationen geht. So konnte die Gruppe um Chakraverty *et al.* beispielsweise zeigen, dass epitaktisch verspannte  $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$  Dünnschichten auf  $(111)_{\text{c}}$  orientierten  $\text{SrTiO}_3$  nahezu vollständig B-Platz geordnet aufwachsen [147], obwohl dies aufgrund des Valenzunterschieds ( $\Delta Z_{\text{B}} = 0$ ) der B-Platzionen ( $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ) so nicht erwartet war (siehe Tabelle 2.1).

### Realisierung der epitaktischen Verspannung in $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Zur Realisierung der Verspannungsserie wurden in dieser Arbeit voll verspannte Dünnschichten von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  auf verschiedensten  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten (pseudo) kubischen Substraten gewachsen. Die Auswahl der Substrate basiert neben der für voll verspanntes Kubus-auf-Kubus Wachstum nötigen (pseudo) kubischen Symmetrie vor allem auf der pseudo kubischen Gitterkonstanten von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ . Hierbei induzieren Substrate mit kleineren (pseudo) kubischen Gitterkonstanten als  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  eine kompressive Druckspannung in den  $(001)_{\text{pc}}$  Ebenen entlang der  $[100]_{\text{pc}}$  und der  $[010]_{\text{pc}}$  Richtungen, wohingegen Substrate mit größeren (pseudo) kubischen Gitterkonstanten tensile Zugspannungen innerhalb dieser erzeugen. Als Folge hiervon ist eine tetragonale Verzerrung der Sauerstoffoktaeder und eine daran geknüpfte Änderung des Kristallfelds zu erwarten. Da die Stärke der Zug- und Druckspannungen proportional zur Größe der Gitterfehlpassung ist, lässt sich durch Vergrößerung und Verkleinerung der (pseudo) kubischen Gitterkonstante des Substrats die Effektgröße der tetragonalen Verzerrung steuern. In Tabelle 4.1 sind die kristallographischen Parameter der verwendeten Substrate zusammengefasst und Abbil-

dung 4.3 zeigt eine Einordnung der beiden Ursprungspersowkite ( $\text{SrCoO}_3$  und  $\text{SrIrO}_3$ ) zusammen mit dem Doppelperowskit  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  in die verwendete Substratauswahl. Deutlich zu erkennen ist, dass die verwendeten Substrate Zug- und Druckspannungen verschiedenster Stärken ausüben, und damit eine Variation der tetragonalen Verzerrung der Sauerstoffoktaeder über einen breiten Bereich ermöglichen.



**Abb. 4.3.:** Einordnung der (pseudo) kubischen Gitterkonstanten der beiden Ursprungspersowkite ( $\text{SrCoO}_3$  und  $\text{SrIrO}_3$ ) und des Doppelperowskites  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  in die verwendete (pseudo) kubische Substratlandschaft zur Verdeutlichung der epitaktischen Verspannungsrichtung und -stärke.

**Tab. 4.1.:** Kristallographische Parameter der verwendeten Substrate.

Material	Abkürzung	Raumgruppe	Gitterparameter (Å)			Gitterfehl- passung (%)	ICDD PDF [43]
			$a$	$b$	$c$	$a_{pc}^{\dagger}$	
NdGaO <sub>3</sub>	NGO	$Pbnm$ (No. 62)	5.419	5.496	7.693	3.855	00-054-0869
(LaAlO <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (Sr <sub>2</sub> TaAlO <sub>6</sub> ) <sub>0.7</sub>	LSAT	$Pm\bar{3}m$ (No. 221)	3.868			3.868	04-015-0379
SrTiO <sub>3</sub>	STO	$Pm\bar{3}m$ (No. 221)	3.905			3.905	00-005-0634
DyScO <sub>3</sub>	DSO	$Pbnm$ (No. 62)	5.449	5.726	7.913	3.952	04-015-2061
GdScO <sub>3</sub>	GSO	$Pbnm$ (No. 62)	5.488	5.746	7.934	3.970	00-027-0220

$^{\dagger}$  Die pseudo kubische Gitterkonstante wurde nach [143] durch  $a_{pc} = \sqrt[3]{\frac{1}{2}abc}$  berechnet.

## 4.2. Strukturelle Charakterisierung

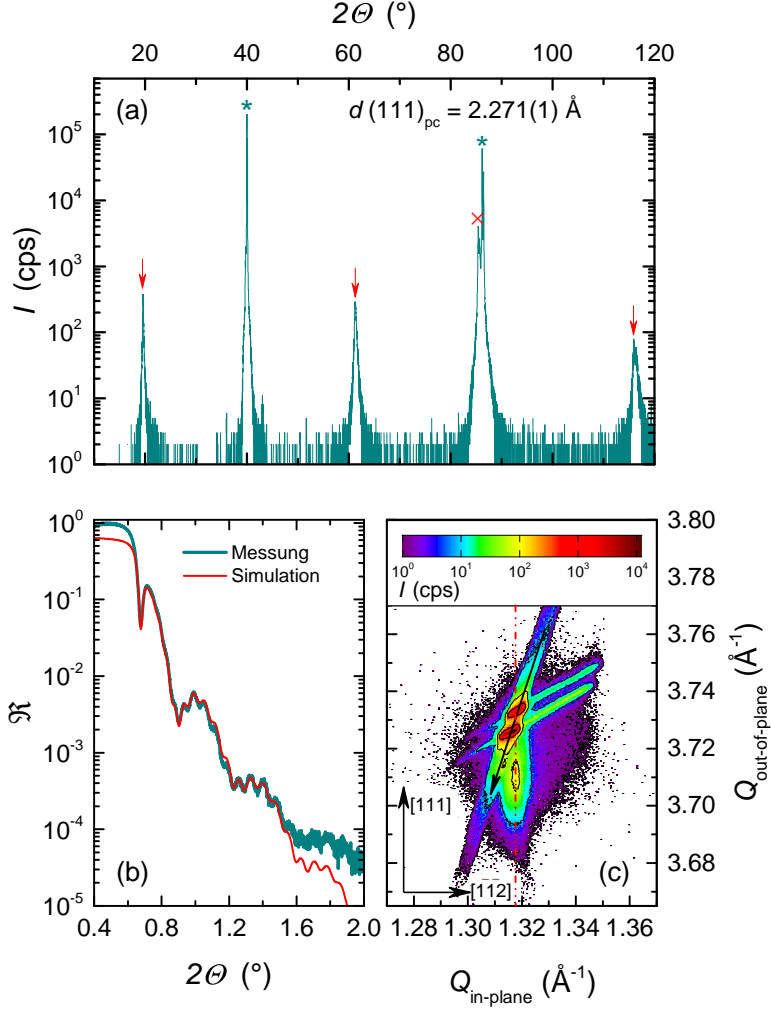
Aufgrund der natürlichen Ordnung von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (siehe Abschnitt 2.1.2 und 4.1) wurden im Rahmen dieser Arbeit die nötigen Vorarbeiten, zum Beispiel das Einstellen der Wachstumsbedingungen, an  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnschichten durchgeführt. Die pseudo kubische  $(111)_{\text{pc}}$  out-of-plane Orientierung ermöglicht dabei den direkten Zugang zu den durch die geordnete Überstruktur bedingten halbzahligen Reflexen  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_{\text{pc}}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschicht und stellt daher eine sehr gute Kontrollmöglichkeit für die kristalline Qualität des Wachstums dar. Als Substratmaterial wurde aufgrund der geringen Gitterfehlpassung (siehe Tabelle 4.1)  $(111)_{\text{c}}$  orientiertes  $\text{SrTiO}_3$  gewählt.

### 4.2.1. Vorarbeiten an $(111)_{\text{pc}}$ orientierten Dünnschichten

Basierend auf früheren Ergebnissen zum  $\text{SrIrO}_3$  [148] wurde mit einem Sr zu Ir Verhältnis von 2 zu 1.25 gestartet<sup>4</sup> und die Menge an Co Prekursor in der Lösung sukzessive variiert. Zur Bestimmung der optimalen Wachstumsbedingungen wurden im wesentlichen Röntgendiffraktogramme (keine Fremdphasenreflexe) und Röntgenreflektometrie Messungen (minimale Oberflächenrauigkeit) ausgewertet. Als optimale Wachstumsbedingungen wurde ein stöchiometrisches Sr zu (Co+Ir) Verhältnis, bei einer Ir Konzentration von  $c_{\text{Ir}} = 0.02 \text{ mol/l}$  in der Lösung und einer Depositionsrate von  $2.1 \text{ nm/s}$  bei einer Substrattemperatur von  $T \sim 980 \text{ °C}$  bestimmt. Abbildung 4.4 (a) zeigt das Röntgendiffraktogramm eines  $84(1) \text{ nm}$  dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschicht mit  $21(1) \text{ nm}$   $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht auf  $(111)_{\text{c}}$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$ . Neben der  $(111)_{\text{pc}}$  Phase (inklusive Überstruktur) sind keine weiteren Orientierungen oder Fremdphasen vorhanden und deuten damit out-of-plane Epitaxie an. Deutlich sichtbar sind ebenfalls die halbzahligen Überstrukturreflexe (rote Pfeile in Abbildung 4.4 (a)) als Indikatoren für eine gute B-Platzordnung. Die out-of-plane Gitterkonstante ist mit  $d(111)_{\text{pc}} = 2.271(1) \text{ Å}$  gegenüber dem Literaturwert  $d_{\text{lit.}}(111)_{\text{pc}} \sim 2.256 \text{ Å}$  (berechenbar aus Daten in [39]) etwas erhöht. Dieser Effekt resultiert aus der durch das Substrat induzierten minimalen

---

<sup>4</sup>Im  $\text{SrIrO}_3$  war das optimale Verhältnis 1 zu 1.25 [148], daher nun  $2 \times$  so viel Sr.

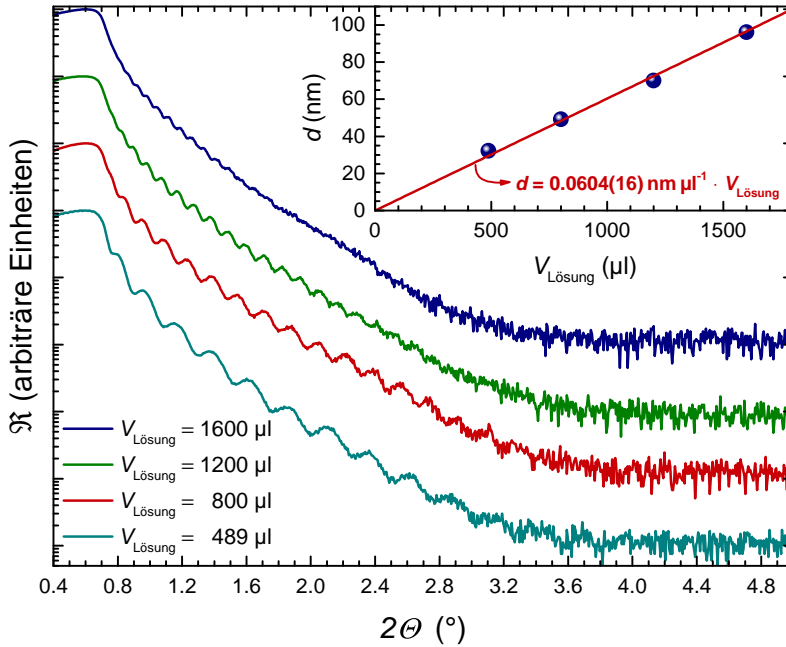


**Abb. 4.4.:** (a) Klassischer  $\theta$ - $2\theta$  Scan: Grüne Sterne markieren Reflexe vom  $(111)_c$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  Substrat, das rote Kreuz markiert den  $(222)_{pc}$  Reflex des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms und die roten Pfeile markieren die durch geordnete Überstruktur bedingten halbzahligen Reflexe  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})_{pc}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms.

(b) XRR Messung eines 84(1) nm dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms mit 21(1) nm  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht. Die Messung wurde mit der Software REMAGX [106] simuliert.

(c) Reziproke Raumkarte um den (pseudo) kubischen  $(112)_{pc}$  Reflex bestätigt den voll verspannten Zustand. Das Doppelppeakfeature des Substratreflexes ist durch die  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$ -Dublette bedingt. Der schwarze Pfeil zeigt Richtung Ursprung und bildet somit die Ursprungsgerade. Die rote gestrichpunktete Linie bildet die truncation rod und visualisiert die Adaption der in-plane Gitterkonstante des Dünnsfilms vom Substrat (vgl. Abbildung 3.10).

kompressiven Druckspannung (Gitterfehlpassung  $\sim 0.05\%$ ) und wurde so für alle untersuchten Schichtdicken (bis  $\sim 250$  nm) des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  auf  $(111)_c$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  beobachtet. Der hierdurch angedeutete voll verspannte Zustand des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  wurde durch die Messung einer reziproken Raumkarte (siehe Abbildung 4.4 (c)) um den (pseudo) kubischen  $(112)_{pc}$  Reflex bestätigt. Das Doppelpeakfeature des Substratreflexes ist durch die  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$ -Dublette bedingt. Deutlich ausgeprägte Kiessig Fringes in den Röntgenreflektometrie Messungen (siehe Abbildung 4.4 (b) und 4.5) sind ebenfalls ein Zeichen für große Homogenität und geringe Oberflächenrauigkeit ( $< 2$  nm) der Proben. Die XRR-Messungen konnten in sehr guter Übereinstimmung mit REMAGX [106] (siehe Abbildung 4.4 (b)) simuliert und eine Schichtdickenserie (siehe Abbildung 4.5) zur Bestimmung des  $d/V_{\text{Lösung}}$  Verhältnisses des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  erstellt werden. Wie im Abschnitt 4.3.1 näher erläutert wird ist  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  luftempfindlich, so



**Abb. 4.5.:** XRR Messungen einer Schichtdickenserie von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ohne  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht auf  $(111)_c$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$ .

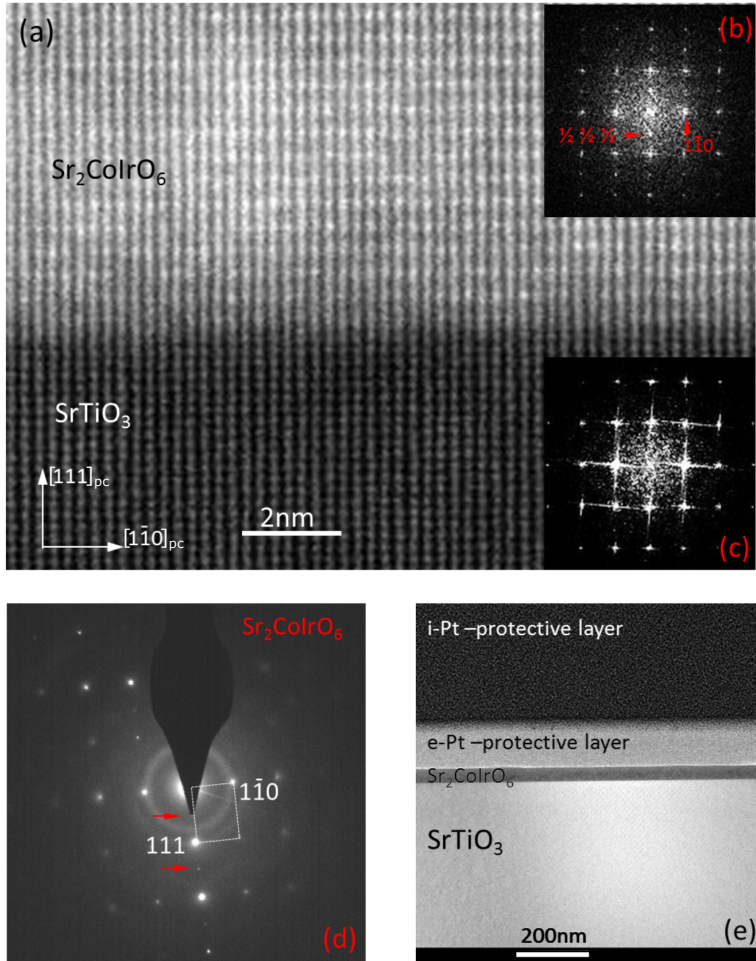
*Inset:* Die Schichtdicke  $d$  als Funktion des Volumens der deponierten Prekursurlösung  $V_{\text{Lösung}}$  folgt einem linearen Verhalten.

**Tab. 4.2.:** Korrelation zwischen Schichtdicke und deponierter Lösungsmenge.

Material	$d/V_{\text{Lösung}}$ Verhältnis ( $\text{nm } \mu\text{l}^{-1}$ )
$\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$	0.0604(16)
$\text{SrTiO}_3$	0.0465(15)

dass immer noch eine zusätzliche kristalline Schutzschicht aus  $\text{SrTiO}_3$  als oberste Schicht aufgebracht wurde. Da diese für die Synchrotronspektroskopiemethoden eine Schichtdicke von  $\sim 2 - 3 \text{ nm}$  nicht überschreiten darf, wurde auch hierfür eine Schichtdickenserie ( $20 \text{ nm } \text{Sr}_2\text{CoIrO}_6 + x \text{ nm } \text{SrTiO}_3$ ) erstellt und das  $d/V_{\text{Lösung}}$  Verhältnis bestimmt. Die aus den beiden Schichtdickenserien erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.2 zusammen gefasst.

Die hohe strukturelle Qualität der Proben spiegelt sich ebenfalls im Elektronenbeugungsbild (siehe Abbildung 4.6 (d)) der hochaufgelösten TEM (HR-TEM) Aufnahmen (Übersichtsaufnahme in Abbildung 4.6 (e)) durch pseudo kubische Symmetrie mit zusätzlichen Reflexen in der  $[111]_{\text{pc}}$  Richtung (rote Pfeile) wieder. Der im HAADF-STEM Verfahren untersuchte Bereich der Grenzflächen zwischen  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilm und  $\text{SrTiO}_3$  Substrat (siehe Abbildung 4.6 (a)) ist frei von jeglichen Versetzungen und Defekten. Außerdem bestätigt die HAADF-STEM Aufnahme das aus der reziproken Raumkarte (siehe Abbildung 4.4 (c)) gewonnene Ergebniss eines voll verspannten Zustands, da die in-plane Gitterkonstante des  $\text{SrTiO}_3$  Substrats sich über die Grenzfläche hinaus ins  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  fortsetzt. Die lokale Fouriertransformation der HAADF-STEM Aufnahme im Bereich des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (siehe Abbildung 4.6 (b)) zeigt gegenüber derer des puren  $\text{SrTiO}_3$  Substrats (siehe Abbildung 4.6 (c)) ebenfalls zusätzliche Beugungsreflexe in  $[111]_{\text{pc}}$  Richtung und bestätigt somit auf kleinster Skala die B-Platzordnung.



**Abb. 4.6.:** (a) HAADF-STEM Aufnahme der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  -  $\text{SrTiO}_3$  Grenzfläche eines  $\sim 40$  nm dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms ohne  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht. Deutlich zu erkennen ist der voll verspannte Zustand des Dünnsfilms (vertikale Fortsetzung der Atomreihen).

Fouriertransformation des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (b) und des  $\text{SrTiO}_3$  (c) Bereichs von (a) bestätigen die pseudo kubische Struktur und die B-Platzordnung durch zusätzliche Reflexe in der  $[111]_{\text{pc}}$  Richtung (zum Beispiel der rot markierte  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  Reflex).

(d) Elektronenbeugungsbild der kompletten TEM-Lamelle. Die roten Pfeile in (d) zeigen Beugungsreflexe durch die geordnete Überstruktur des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ .

(e) HAADF-STEM Übersichtsaufnahme inklusive der im FIB Prozess deponierten unterschiedlichen Schutzschichten aus Pt.



#### 4.2.2. Verspannungsserie der (001)<sub>pc</sub> Dünnschichten

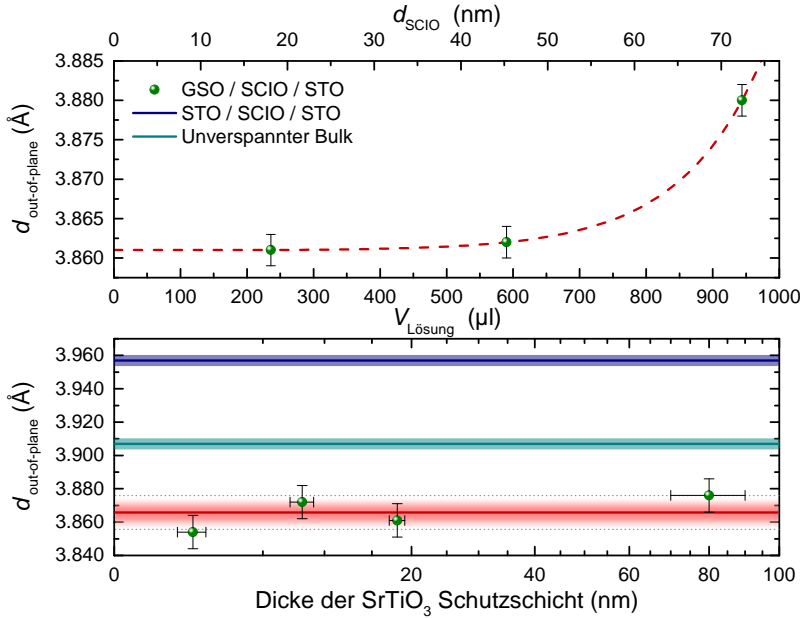
Auf Basis dieser Vorarbeiten wurde die in Abschnitt 4.1 motivierte Verspannungsserie auf den (001)<sub>pc</sub> orientierten (pseudo) kubischen Substraten präpariert. Zur Bestimmungen der maximalen Schichtdicke  $d_{\text{max}}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ , bei der auf allen Substraten ein voll verspannter Zustand zu erwarten ist, wurde eine Schichtdickenserie auf (001)<sub>pc</sub> orientierten  $\text{GdScO}_3$  hergestellt.  $\text{GdScO}_3$  wurde hierfür ausgewählt, da es unter den in der Verspannungsserie genutzten Substraten die betragsmäßig größte Gitterfehlpassung (siehe Tabelle 4.1) besitzt, somit die größtmögliche Druck- beziehungsweise in diesem Fall Zugspannung auf das  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ausübt und die Relaxation des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Gitters daher am frühesten<sup>5</sup> zu erwarten ist. Wie der oberen Graphik aus Abbildung 4.7 entnommen werden kann, setzt die Relaxierung des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Gitters bei Schichtdicken von  $\sim 50$  nm ein. Um im Folgenden einen voll verspannten Zustand des Systems auf allen Substraten zu garantieren und um etwas Reserve bis zur maximalen Schichtdicke zu haben, wurden daher nur Proben mit  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Schichtdicken von  $d_{\text{max}} \sim 20$  nm hergestellt und untersucht.

In einer zweiten Schichtdickenserie wurde der mögliche entspannende Effekt der kristallinen  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht auf das System untersucht. Auch in diesem Fall ist der größte Effekt für  $\text{GdScO}_3$  als Substrat zu erwarten, da die Differenz der (pseudo) kubischen Gitterkonstanten der Substratmaterialien und  $\text{SrTiO}_3$  in diesem Fall am größten ist. Die untere Graphik in Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit der out-of-plane Gitterkonstante eines 20 nm dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichtes von der Schichtdicke der  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht. Für  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschichtdicken bis  $\sim 20$  nm konnten keine signifikanten Änderungen der out-of-plane Gitterkonstanten von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  und damit des Verspannungsstatus beobachtet werden, so dass für  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschichtdicken bis 20 nm von einem voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschicht ausgegangen werden kann. Selbst ein  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschicht mit einer  $\sim 80$  nm dicken  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht zeigt nur minimal<sup>6</sup> durch die  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht induzierte entspannende Effekte.

---

<sup>5</sup>Im Sinne von kleinster maximaler Schichtdicke  $d_{\text{max}}$  der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Lage, bei der das System noch voll verspannt ist.

<sup>6</sup>Im Vergleich zur pseudo kubischen Gitterkonstanten des Bulks beziehungsweise im Vergleich zur out-of-plane Gitterkonstanten von voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{SrTiO}_3$  Substrat (beides zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 4.7 (untere Graphik) gezeigt).



**Abb. 4.7.:** Obere Graphik: Schichtdickenabhängigkeit der out-of-plane Gitterkonstante von Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> beim Wachstum auf (001)<sub>pc</sub> orientiertem GdScO<sub>3</sub> mit einer 20 nm dicken SrTiO<sub>3</sub> Schutzschicht. (Rot gestrichelte Linie nur als Führung für die Augen)

Untere Graphik: Abhängigkeit der out-of-plane Gitterkonstante von 20 nm dicken Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschichten von der Schichtdicke der SrTiO<sub>3</sub> Schutzschicht beim Wachstum auf (001)<sub>pc</sub> orientiertem GdScO<sub>3</sub>.

### Verspannungstransfer vom Substrat in den Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschicht

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden 20 nm dicke Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschichten mit 20 nm SrTiO<sub>3</sub> Schutzschicht auf allen fünf (pseudo) kubisch (001)<sub>pc</sub> orientierten Substraten (siehe Tabelle 4.1) präpariert. Die aus klassischen  $\theta$ - $2\theta$  Scans bestimmten out-of-plane Gitterkonstanten sind in der oberen Graphik von Abbildung 4.8 gegen die (pseudo) kubische Gitterkonstante  $a_{\text{pc}}^{\text{substrat}}$  des jeweiligen Substrats aufgetragen und folgen, wie in Gleichung (2.7) aus Abschnitt 2.2.3 für einen voll verspannten Dünnschicht beschrieben, einem linearen Verhalten der Form:

$$d_{\text{out-of-plane}} = 9.31(15) \text{ \AA} - \underbrace{1.37(4)}_{=:m} \cdot a_{\text{pc}}^{\text{substrat}} \quad (4.1)$$

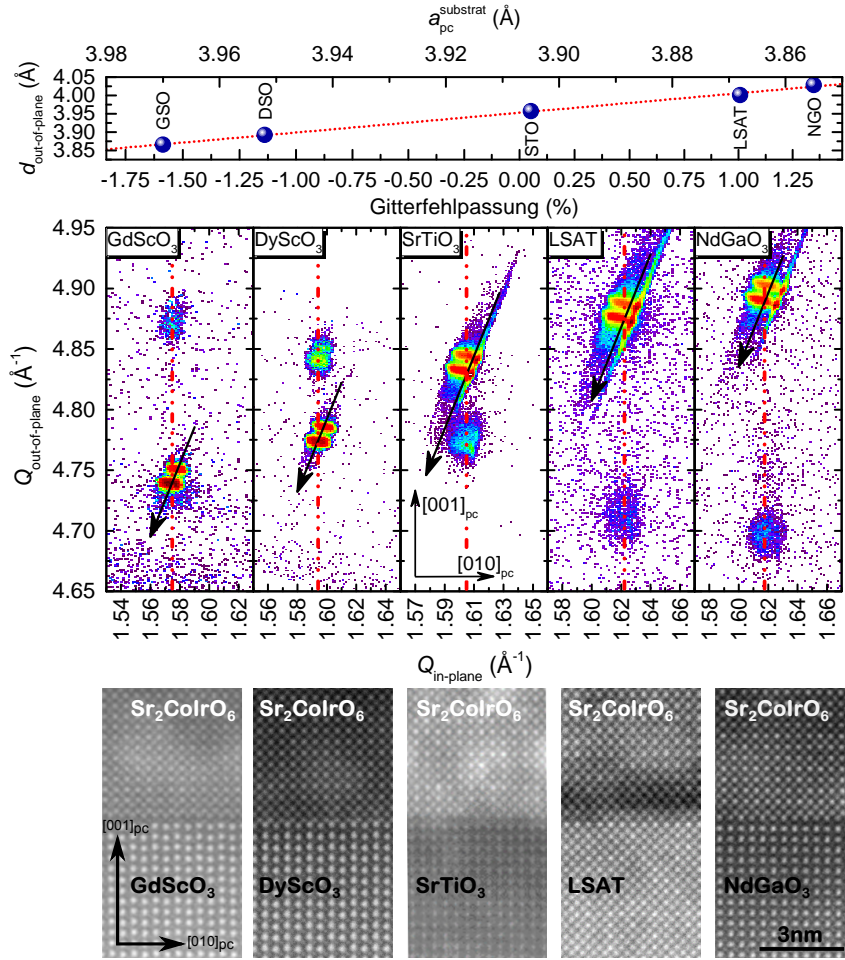
**Tab. 4.3.:** Poissonzahlen einiger Perowskite und Doppelperowskite.

Material	$\nu$	Quelle
SrCoO <sub>3</sub>	0.279	[149]
SrIrO <sub>3</sub>	0.33	[150]
BaRuO <sub>3</sub>	0.35 – 0.36	[151]
SrRuO <sub>3</sub>	0.345 – 0.407 <sup>†</sup>	[152]
LaMnO <sub>3</sub>	0.276	[153]
CaMnO <sub>3</sub>	0.230	
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	0.33 – 0.36	[154, 155]
Sr <sub>2</sub> AlXO <sub>6</sub>	0.23 – 0.25	[156]
$X = \text{Ni, Ta, V}$		

<sup>†</sup> Abhängig von Kristallstruktur  
(kubisch, tetragonal o. orthorhombisch).

Neben dem deutlichen Hinweis, das auf allen verwendeten Substraten die 20 nm dicken Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschichten voll verspannt sind, ermöglicht uns dies in Kombination mit Gleichung (2.7) die Berechnung der Poissonzahl  $\nu$  von Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub>. Gegenüber den beiden Ursprungsperowskiten SrCoO<sub>3</sub> und SrIrO<sub>3</sub> (Zahlenwerte in Tabelle 4.3) ist die Poissonzahl von Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> mit  $\nu = m/(2 + m) = 0.407(8)$  leicht erhöht, was vermutlich mit der elektronischen Rekonstruktion der B-Platzkationen und der damit einhergehenden Änderung des Einheitszellenvolumens zusammen hängt. Ähnliches wurde bei der La Dotierung des CaMnO<sub>3</sub> (Mn<sup>4+</sup> → Mn<sup>3+</sup>, 208.39 Å → 243.75 Å [153]) beobachtet. In Bezug auf andere Perowskite und Doppelperowskite (siehe Tabelle 4.3) liegt die Poissonzahl von Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> aber in einem typischen Bereich.

Der voll verspannte Zustand der Dünnschichtserie wurde, ähnlich wie bei den pseudo kubisch (111)<sub>pc</sub> orientierten Proben (Abschnitt 4.2.1, Abbildung 4.4 (c)), zum einen durch reziproke Raumkarten um den (pseudo) kubischen (013)<sub>pc</sub> Reflex eines jeden Substrats bestätigt (siehe Abbildung 4.8 (mittlere Graphik)). Zum anderen ist die Adaption der in-plane Gitterkonstante und damit der Verspannungstransfer in HAADF-STEM Aufnahmen (siehe Abbildung 4.8 (untere Graphik)) der Verspannungsreihe sehr deutlich zu erkennen.



**Abb. 4.8.:** Obere Graphik: Die Verspannungsabhängigkeit der gemessenen out-of-plane Gitterkonstanten der voll verspannten, 20 nm dicken Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschichten auf den unterschiedlichen Substraten folgt deutlich einem linearen Verhalten.

Mittlere Graphik: Reziproke Raumkarten um den (pseudo) kubischen (013)<sub>pc</sub> Reflex eines jeden Substrats bestätigen den voll verspannten Zustand. Das Doppelpeakfeature der Substratreflexe und in manchen Fällen auch der Dünnschichtreflexe ist durch die Cu-K<sub>α1</sub>/K<sub>α2</sub>-Dublette bedingt. Die schwarzen Pfeile zeigen Richtung Ursprung und bilden somit die Ursprungsgerade. Die roten gestrichelten Linien bilden die truncation rod und visualisieren die Adaption der in-plane Gitterkonstante des Dünnschicht vom Substrat (vergleiche Abbildung 3.10).

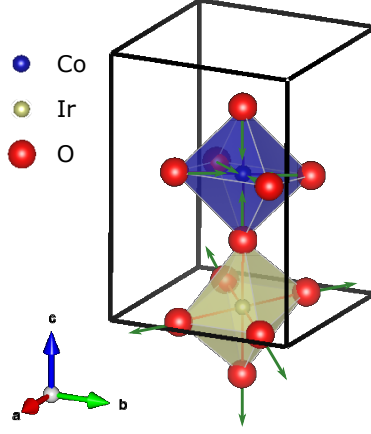
Untere Graphik: HAADF-STEM Aufnahmen der Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> – Substrat Grenzflächen der Verspannungsreihe. Die eingezeichnete Größenskala (NdGaO<sub>3</sub>) und das Koordinatensystem (GdScO<sub>3</sub>) gelten für alle Teilbilder. Deutlich zu erkennen ist die vertikale Fortsetzung der Atomreihen in jedem der Dünnschichten.

## B–Platzordnung in den voll verspannten $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschichten

Neben dem Verspannungstransfer gilt es in einem nächsten Schritt die B–Platzordnung der voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten zu überprüfen. Die einfachste Methode beruht auf einem Röntgendiffraktogramm in verkippter Geometrie (siehe Abschnitt 3.3.3), so dass  $\vec{e}_Q(\Psi, \varphi)$  parallel zu  $\vec{G}_{(111)_{\text{pc}}}^{\text{substrat}}$  ist und damit die geordnete Überstruktur direkt durch das auftreten halbzahliger Reflexe  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})_{\text{pc}}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  im  $\theta$ – $2\theta$  Scan nachgewiesen werden kann. Abbildung 4.10 (a) zeigt ein solches Röntgendiffraktogramm für einen voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschicht auf  $(001)_{\text{c}}$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$ . Die nur im Dünnschicht auftretenden halbzahligen Reflexe  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})_{\text{pc}}$  (markiert mit roten Pfeilen in Abbildung 4.10 (a)) sind eine qualitative Bestätigung der B–Platzordnung des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  in dieser Probe.

Dieser Zugang zur B–Platzordnung ist für die anderen  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten der Verspannungsserie verwehrt, da die reinen (pseudo) kubisch  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Substratmaterialien  $\text{GdScO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$ , LSAT und  $\text{NdGaO}_3$  an den kritischen  $2\theta$  Positionen (rote Pfeile in Abbildung 4.10 (a)) bereits selbst Röntgenreflexe deutlich höherer Intensität zeigen und somit das Signal des geordneten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichts dahinter verschwindet. Für solch einen Fall wurde in Abschnitt 3.4 als alternativer Zugang zu den strukturellen Eigenschaften die polarisationsabhängige Ramanpektroskopie vorgestellt.

In einem vergleichbaren Doppelperowskit, dem  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ , konnten Iliev *et al.* mittels Gitterdynamikrechnungen die Symmetrie der sogenannten Breathingmode des Doppelperowskites in Abhängigkeit der B–Platzordnung voraussagen und mit polarisationsabhängigen Ramanpektren vergleichen [157]. Als Breathingmode wird die Gitterschwingung bezeichnet, bei der das Sauerstoffoktaeder der einen Kationspezies expandiert und gleichzeitig das der anderen komprimiert wird (siehe Abbildung 4.9). Nach den Gitterdynamikrechnungen von Iliev *et al.* liegt diese Mode bei einer Raman Verschiebung von  $\sim 697 \text{ cm}^{-1}$  und zeigt  $A_g$  Symmetrie im Fall des B–Platz geordneten  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  (Raumgruppe  $P12_1/n1$  und damit Punktgruppe  $C_{2h}(2/m)$ ) und  $B_g$  Symmetrie im Fall des ungeordneten  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (Raumgruppe  $Pbnm$  und damit Punktgrup-



**Abb. 4.9.:** Visualisierung der Breathingmode nach Phys. Rev. B, **75**, M. N. Iliev, M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, H. Guo und A. Gupta, *Raman spectroscopy of ordered double perovskite  $La_2CoMnO_6$  thin films*, S. 2, Copyright (2007) [157], mit Erlaubnis der American Physical Society.

pe  $D_{2h}(mmm)$ ) [157]. Da die Symmetrie des Raman Tensors nur von der Punktgruppe abhängt (siehe Abschnitt 3.4) können die Ergebnisse von Iliev *et al.* auf das in dieser Arbeit untersuchte Doppelperowskit  $Sr_2CoIrO_6$  (Raumgruppe  $I2/m$  [39] und damit ebenfalls Punktgruppe  $C_{2h}(2/m)$ ) übertragen werden. Nach [114] sind die Symmetrien der Raman Tensoren der beiden relevanten Punktgruppen gegeben durch:

$$\text{Punktgruppe } C_{2h}(2/m) : \quad A_g : \begin{pmatrix} a & d \\ & b \\ d & c \end{pmatrix} \quad B_g : \begin{pmatrix} e & \\ e & f \\ f & \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Punktgruppe } D_{2h}(mmm) : \quad A_g : \begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix} \quad B_{1g} : \begin{pmatrix} d & & \\ d & & \\ & & \end{pmatrix} \\ B_{2g} : \begin{pmatrix} & e & \\ & & \\ e & & \end{pmatrix} \quad B_{3g} : \begin{pmatrix} & & f \\ & f & \\ & & f \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.3)$$

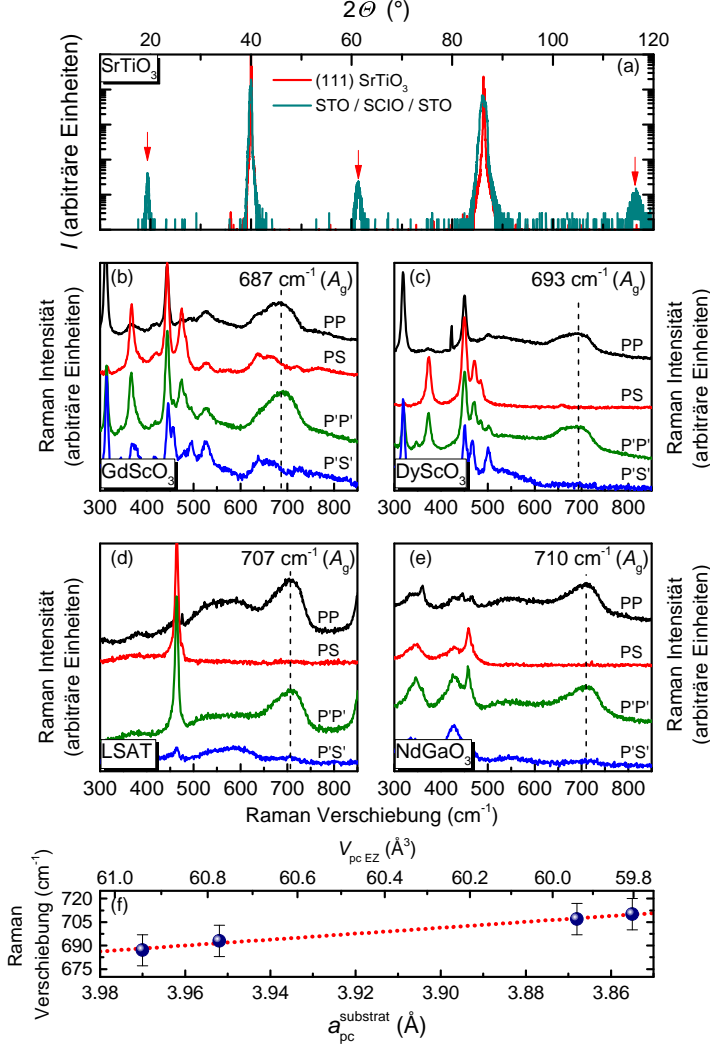
wobei  $a \approx b$  gilt [157]. In Verbindung mit Gleichung (3.16) lassen sich daraus die Polarisatorkonfigurationen<sup>7</sup> bestimmen, in der die Breathingmode im B-Platz geordneten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (PP und P'P') beziehungsweise im ungeordneten  $\text{SrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_3$  (PS und P'S') sichtbar sind.

Die polarisationsabhängigen Ramanspektren der Verspannungsserie sind in den Abbildungen 4.10 (b) – (e) gezeigt. Die Breathingmode des Doppelperowskites konnte abhängig von der Gitterkonstanten des Substrats und damit abhängig vom pseudo kubischen Einheitszellen Volumen  $V_{\text{pc EZ}}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  in einem Bereich von  $\sim 687(10)\text{cm}^{-1}$  bis  $\sim 710(10)\text{cm}^{-1}$  mit  $A_g$  Symmetrie beobachtet werden. Sie liegt damit im Bereich der Voraussage ( $\sim 697\text{cm}^{-1}$  [157]) von Iliev *et al.* für das B-Platz geordnete  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  und zeigt auch die für B-Platzordnung nötige  $A_g$  Symmetrie. Die in Abbildung 4.10 (f) gezeigte systematische Verschiebung der zur Anregung der Breathingmode benötigten Energie kann mit der verspannungsinduzierten Änderung des pseudo kubischen Einheitszellen Volumens  $V_{\text{pc EZ}}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  erklärt werden. Je kleiner  $V_{\text{pc EZ}}$  wird, desto dichter ist das System gepackt und desto mehr Energie wird zur Anregung der Breathingmode benötigt. Kumar und Kaur beobachteten in einer Schichtdicken- und damit Relaxierungsserie des geordneten Doppelperowskites  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  auf  $(001)_{\text{pc}}$  orientiertem  $\text{LaAlO}_3$  ebenfalls solch eine vom Verspannungsstatus und damit vom Volumen der pseudo kubischen Einheitszelle abhängige Änderung der Raman Verschiebung der Breathingmode [158].

---

<sup>7</sup>Für die in Gleichung (3.16) benötigten Einheitsvektoren gilt:

$$\begin{aligned} \text{P: } \vec{e}_{i/f} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ S: } \vec{e}_{i/f} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \text{P': } \vec{e}_{i/f} &= \mathcal{D}_{45^\circ}^{[001]_{\text{pc}}} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ S': } \vec{e}_{i/f} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$



**Abb. 4.10.:** (a) Röntgendiffraktogramm eines  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms auf  $(001)_c$   $\text{SrTiO}_3$  in verkippter Geometrie mit  $\vec{e}_Q(\Psi, \varphi) \parallel \vec{G}_{(111)_c}^{\text{STO}}$ . Rote Pfeile markieren die durch geordnete Überstruktur bedingten halbzahligen Reflexen  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})_{\text{pc}}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms.

Polarisationsabhängige Ramanspektroskopie von voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilmen auf (pseudo) kubisch  $(001)_{\text{pc}}$  orientiertem (b)  $\text{GdScO}_3$ , (c)  $\text{DyScO}_3$ , (d)  $\text{LSAT}$  und (e)  $\text{NdGaO}_3$ . Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in paralleler PP (P'P') und gekreuzter PS (P'S') Konfiguration (mit einer zusätzlichen in-plane Rotation der Probe um  $\Phi = 45^\circ$  um die  $[001]_{\text{pc}}$  Achse) aufgenommen. Die gestrichelte Linie markiert die sogenannte Breathingmode mit  $A_g$  Symmetrie.

(f) Verspannungsabhängigkeit der Raman Verschiebung der Breathingmode.



Zur endgültigen Bestätigung der B-Platzordnung auf der Mikroskala wurden TEM-Aufnahmen in  $[110]_{\text{pc}}$  Richtung der maximal beziehungsweise der minimal verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Probe(n) auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{NdGaO}_3$  (beide maximal verspannend mit jeweils unterschiedlichem Vorzeichen) respektive  $\text{SrTiO}_3$  (minimal verspannend) angefertigt (siehe Abbildung 4.11, 4.12 und 4.13 (a)). Wie der in Abbildung 4.13 (b) gezeigten Darstellung der Kristallstruktur in diese Richtung entnommen werden kann, bilden die Co- und Ir-Ionen bei vorhandener B-Platzordnung eine Schachbrettartige-Säulenstruktur<sup>8</sup>, die im HAADF-STEM Modus aufgrund der Abhängigkeit der Intensität von der Ordnungszahl ( $I \propto Z^{1.6-1.9} \Rightarrow I_{\text{Co}} : I_{\text{Ir}} \approx 1 : 8$ , siehe Abschnitt 3.5) deutlich aufgelöst werden kann.

Die in den Abbildungen 4.11, 4.12 und 4.13 (a) gezeigten Linienscans zeigen für alle Substratmaterialien sehr deutlich im Abstand der pseudo kubischen Gitterkonstanten des jeweiligen Substrats  $a_{\text{pc}}^{\text{substrat}}$  den periodischen Wechsel zwischen einem Peak mit hoher (Ir) und einem Peak mit niedriger (Co) Intensität und sind damit ein Nachweis der durch Röntgen- und Ramanmessungen bereits angedeuteten partiellen B-Platzordnung. Wie jedoch anhand der Peakintensitätsunterschiede in den lokalen Fouriertransformationen der TEM Aufnahmen der maximal verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{NdGaO}_3$  sehr deutlich zu erkennen ist, liegt ähnlich wie im Bulkmaterial keine vollständige B-Platzordnung vor, sondern es gibt Bereiche mit guter (roter Kasten) und schlechter (auf  $\text{GdScO}_3$ ) bis nicht vorhandener (auf  $\text{NdGaO}_3$ ) Nahordnung (jeweils blauer Kasten).

Zwar konnten mit Hilfe der lokalen Fouriertransformationen Bereiche mit unterschiedlichem Ordnungsgrad identifiziert werden, jedoch ist eine globale prozentuale Auswertung beziehungsweise Abschätzung des (Un)ordnungsgrades des Dünnschichtfilms anhand der HAADF-STEM-Aufnahmen nicht sinnvoll möglich. Dies liegt zum einen an der sehr geringen Statistik, die durch den sehr kleinen<sup>9</sup> zur Verfügung stehenden Ausschnitt der Probe bedingt ist, zum anderen an der technischen Durchführbarkeit,

<sup>8</sup>Gemeint sind hierbei elementreine Co- und Ir-Säulen in  $[110]_{\text{pc}}$  Richtung.

<sup>9</sup>Limitiert durch die Größe / das Volumen ( $V_{\text{TEM-Lamelle}} \ll 1\% \cdot V_{\text{Probe}}$ ) der TEM-Lamelle.

die je nach Definition des Analyseprotokolls zu unterschiedlichen Komplikationen führt. Im folgenden sollen zwei der möglichen Analyseprotokolle vorgestellt und deren Komplikationen diskutiert werden:

(1) **Gerasterte FFT–Analyse**

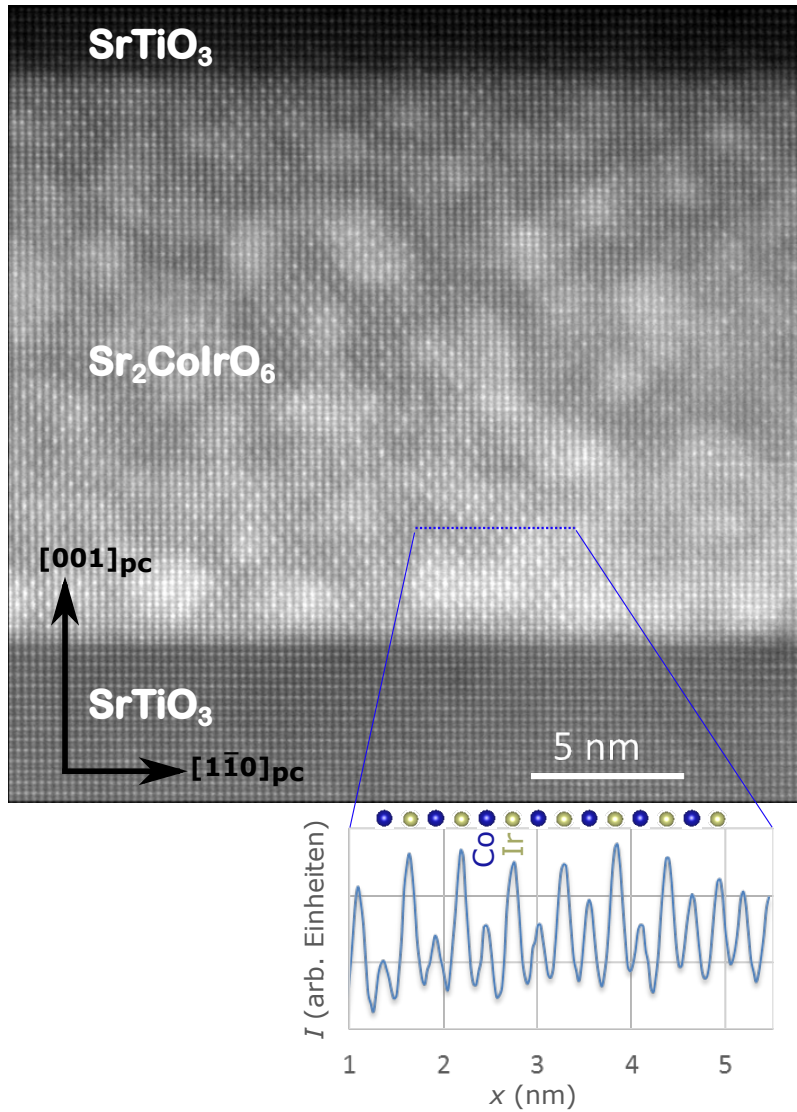
Innerhalb dieses Analyseprotokolls wird ein Raster mit  $a \times a$  großen Flächen über den Dünnschichtbereich gelegt und für jede Rasterfläche die Fouriertransformierte berechnet. Über einen Intensitätsschwellenwert  $I_S$  wird geprüft, ob alle vier Überstrukturreflexe (weiße Pfeile in Abbildung 4.12 und 4.13 (a)) vorhanden sind (geordnet), um dann über das Verhältnis der geordneten zu ungeordneten Rasterflächen die B–Platzordnung abzuschätzen.

Problematisch ist hierbei die starke Abhängigkeit des Resultats von der Größe der Rasterflächen und der Höhe des Intensitätsschwellenwerts und der daran geknüpften hohen Streuung des resultierenden Ordnungsgrades.

(2) **Atomar gerasterte Intensitätsanalyse**

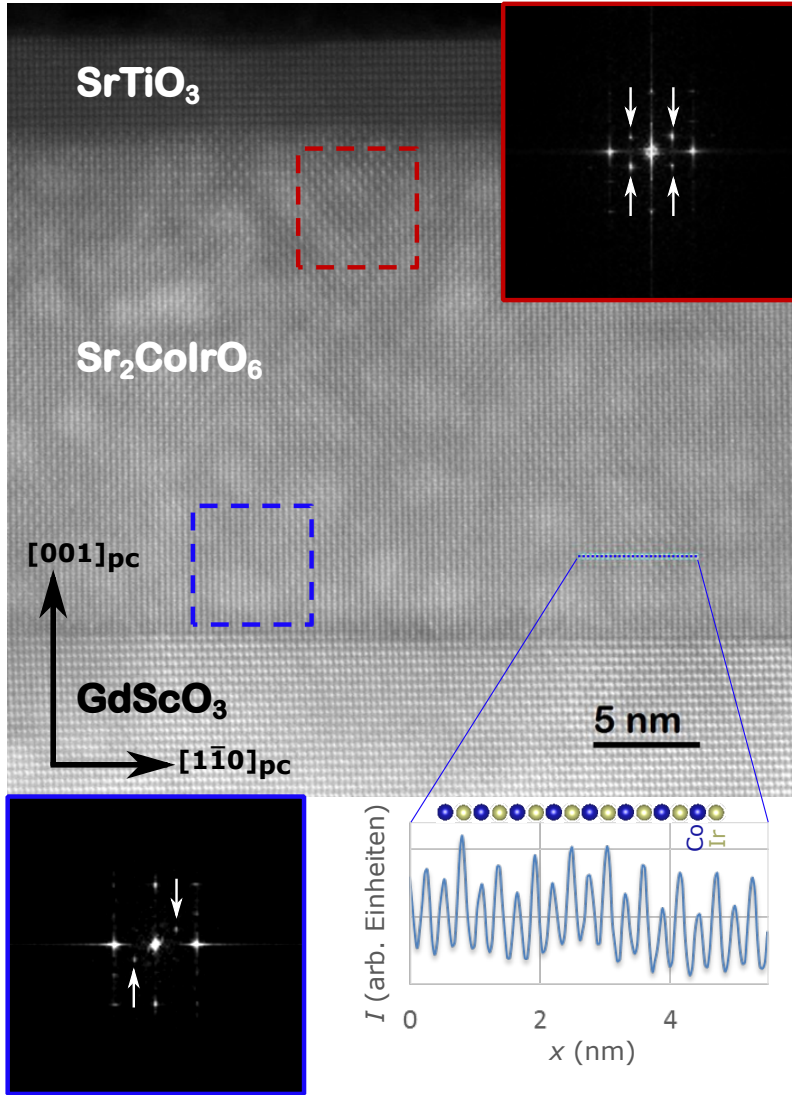
Bei diesem Analyseverfahren wird für jeden sichtbaren B–Platz beziehungsweise für jede sichtbare B–Platzatomsäule in  $[110]_{pc}$  Richtung die HAADF–Intensität bestimmt, mit den vier benachbarten B–Plätzen ( $|I_{NN}^{(i)} - I| = \Delta I_i$ ) verglichen und diese Atomsäule als geordnet angesehen, wenn alle Intensitätsunterschiede  $\Delta I_i > I_S$  sind. Aus der Anzahl der geordneten und sichtbaren Atomsäulen kann dann der Ordnungsgrad abgeschätzt werden.

Dies ist ein sehr aufwendiges, nicht automatisierbares Verfahren, bei dem außerdem nur die Information der gemittelten Atomsäule verwendet wird und somit mögliche Variationen der Lamellendicke in Kombination mit dem gewählten Intensitätsschwellenwert einen starken Einfluss auf den resultierenden Ordnungsgrad haben.



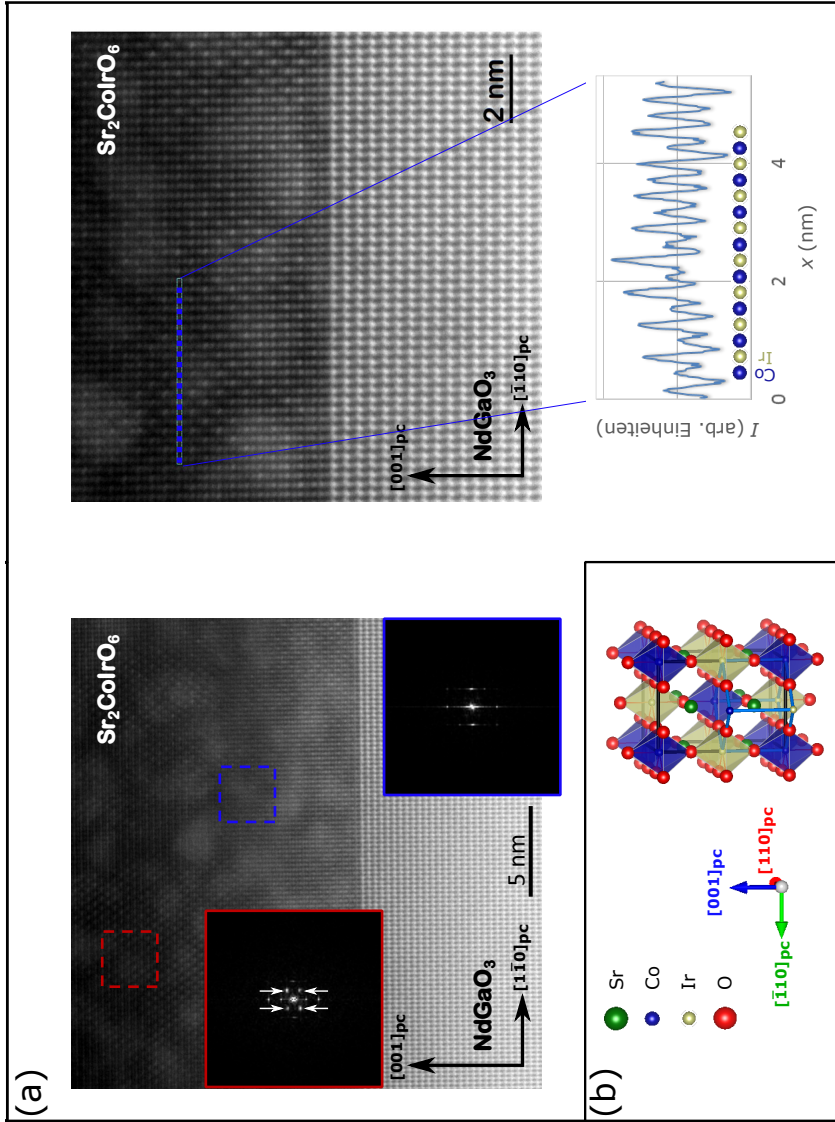
**Abb. 4.11.:** HAADF-STEM-Aufnahmen in  $[110]_{\text{pc}}$  Richtung eines voll ver-spannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms auf  $\text{SrTiO}_3$ .

Aus den Intensitäten der eingezeichneten Linienscans kann mittels  $I \propto Z^{1.6-1.9}$  (siehe Abschnitt 3.5) die Atomsorte bestimmt werden.



**Abb. 4.12.:** HAADF-STEM-Aufnahmen in  $[110]_{\text{pc}}$  Richtung eines voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms auf  $\text{GdScO}_3$ .

Aus den Intensitäten der eingezeichneten Linienscans kann mittels  $I \propto Z^{1.6-1.9}$  (siehe Abschnitt 3.5) die Atomsorte bestimmt werden. Intensitätsunterschiede der mit weißen Pfeilen gekennzeichneten Peaks in den lokalen Fouriertransformationen (roter und blauer Kasten) sind Hinweise auf Bereiche mit guter (rot) und schlechter B-Platzordnung (blau).



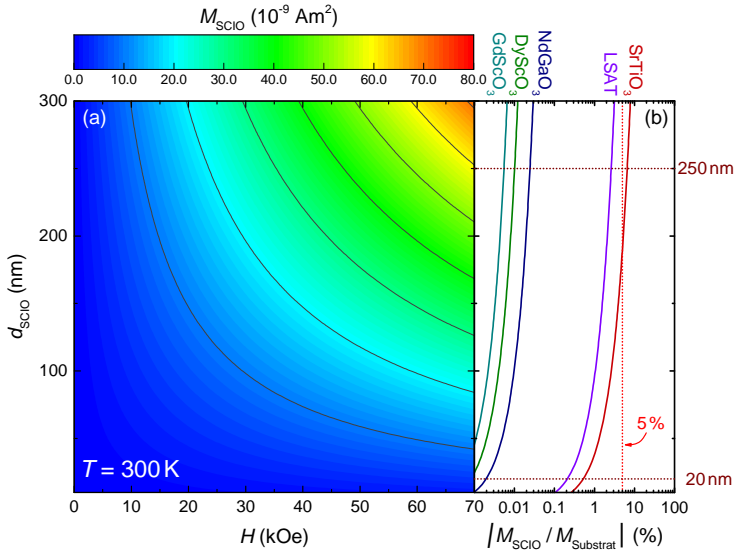
**Abb. 4.13.:** HAADF-STEM-Aufnahmen in  $[\bar{1}10]_{\text{pc}}$  Richtung eines voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms auf  $\text{NdGaO}_3$  (a) inklusive Visualisierung der Kristallstruktur (b) in diese Richtung mittels VESTA [42] basierend auf kristallographischen Daten aus Referenz [39].

Aus den Intensitäten der eingezeichneten Linienscans kann mittels  $I \propto Z^{1.6-1.9}$  (siehe Abschnitt 3.5) die Atomsorte bestimmt werden. Intensitätsunterschiede der mit weißen Pfeilen gekennzeichneten Peaks in den lokalen Fouriertransformationen (roter und blauer Kasten in (a)) sind Hinweise auf Bereiche mit guter (rot) und schlechter B-Platzordnung (blau).

### 4.3. Magnetische und spektroskopische Resultate

Aus dem in der Literatur angegebenen effektiven Moment  $\mu_{\text{eff}} = 5.1 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  [1] des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  kann für  $T = 300 \text{ K}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  des Dünnsfilms<sup>10</sup> und des angelegten magnetischen Felds  $H$ , die minimale Größe des messbaren magnetischen Signals (siehe Abbildung 4.14(a)) abgeschätzt und mit dem des verwendeten Substrats (siehe Abbildung 4.14 (b)) verglichen werden. Bei der untersuchten Verspannungsreihe der  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnsfilme ist aufgrund der geringen maximalen Schichtdicke ( $d_{\text{max}} \sim 20 \text{ nm}$ ) das Signal des Dünnsfilms klei-

<sup>10</sup>Für die Abschätzung des Filmvolumens  $V_{\text{Film}} = A_{\text{Film}} \cdot d$  wird angenommen, dass der Dünnsfilm eine Oberfläche von  $A_{\text{Film}} = 5 \text{ mm} \times 9 \text{ mm} = 45 \text{ mm}^2$  bedeckt.

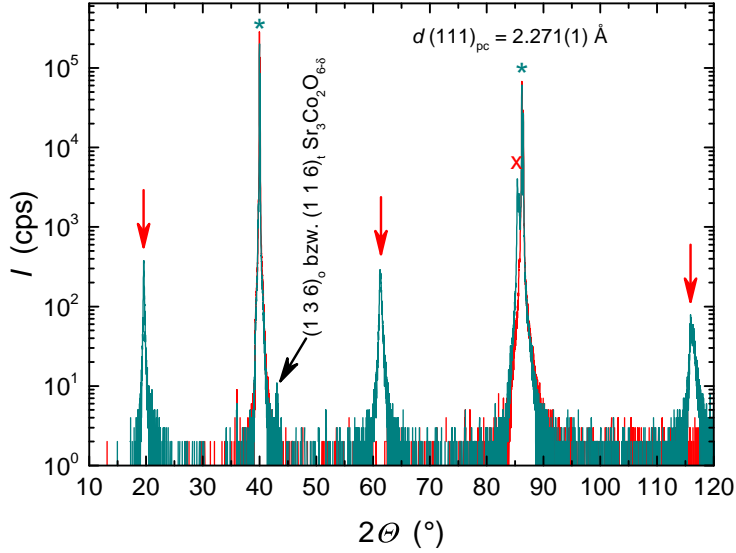


**Abb. 4.14.:** (a) Schichtdicken-<sup>10</sup> und Feldabhängigkeit der aus  $\mu_{\text{eff}} = 5.1 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  [1] abgeschätzten minimalen Größe des messbaren magnetischen Signals des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms bei  $T = 300 \text{ K}$ .

(b) Schichtdickenabhängigkeit des prozentualen Anteils des magnetischen Signals des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms in Bezug auf das verwendete  $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  Substrat. Das  $\text{SrTiO}_3$  und das LSAT Signal wurden aus dem diamagnetischen Beitrag nach [159] abgeschätzt. Bei den seltenen Erds substraten wurde zur Abschätzung des Substratsignals das effektive reine Spinnmoment des Lanthanoides als  $\mu_{\text{eff}}$  verwendet.

ner als 1 % des Substratsignals und damit selbst mit der in Abschnitt 3.7 beschriebenen Hintergrundabzugsroutine nicht sinnvoll auflösbar. Jedoch erlauben die in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten polarisationsabhängigen Röntgenabsorptionsspektren der Verspannungsserie Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften.

Direkte Messungen der magnetischen Eigenschaften mittels Magnetometrie sind durch die geringe Gitterfehlpassung zwischen  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  und  $\text{SrTiO}_3$  (0.05 % siehe Tabelle 4.1) und der daran geknüpften größeren maximalen Schichtdicke bei den  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnschichten auf  $(111)_{\text{c}}$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  dennoch möglich. Die in Abschnitt 4.3.1 vorgestellte Probe ist voll verspannt und hat eine Schichtdicke von  $\sim 250$  nm. Gemäß der in Abbildung 4.14 (b) gezeigten Abschätzung sollte die Probe bei  $T = 300$  K mehr als 5 % des Substratsignals aufweisen und damit mit der in Abschnitt 3.7 beschriebenen Hintergrundabzugsroutine sinnvoll messbar sein.

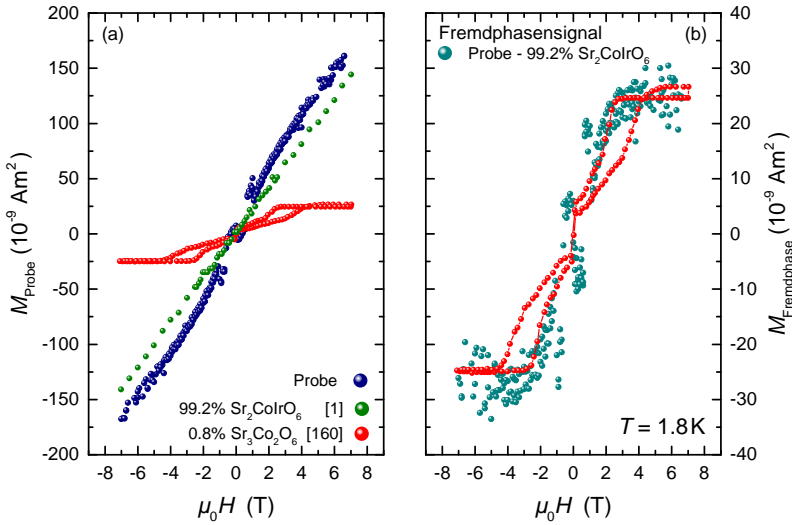


**Abb. 4.15.:** Klassischer  $\theta$ - $2\theta$  Scan: Grüne Sterne markieren Reflexe vom  $(111)_{\text{c}}$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  Substrat, das rote Kreuz markiert den  $(222)_{\text{pc}}$  Reflex des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichtes und die roten Pfeile markieren die durch geordnete Überstruktur bedingten halbzahlgigen Reflexe  $(\frac{n}{2}\ \frac{n}{2}\ \frac{n}{2})_{\text{pc}}$  des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichtes. Der schwarze Pfeil markiert den Reflex der minimalen  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphase.

### 4.3.1. Magnetometrie an $(111)_{\text{pc}}$ Dünnschichten

Abbildung 4.15 zeigt das Röntgendiffraktogramm der mittels Magnetometrie untersuchten  $\sim 250$  nm dicken  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Probe. Neben den bereits in Abschnitt 4.2.1 diskutierten Reflexen des B-Platz geordneten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ist bei  $2\theta = 43.0(3)^\circ$  ein minimaler Fremdphasenreflex zu beobachten. Die Auswertung der vom  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  stammenden Reflexe liefert eine out-of-plane Gitterkonstante von  $d(111)_{\text{pc}} = 2.271(1) \text{ \AA}$  und weist somit einen voll verspannten Zustand nach (siehe Abschnitt 4.2.1). Der Fremdphasenreflex ist der  $(136)_o$  orientierten orthorhombischen beziehungsweise  $(116)_t$  orientierten tetragonalen Phase des  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  zuzuordnen und resultiert vermutlich aus einer minimal falschen Lösungszusammensetzung (im Rahmen der Abwiegegenauigkeit von 0.1 mg) in Kombination mit der großen Schichtdicke von  $\sim 250$  nm.

Der Volumenanteil an  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphase innerhalb der Probe



**Abb. 4.16.:** (a) Feldabhängige Probenmagnetisierung  $M_{\text{Probe}}$  inklusive auf 99.2% des Probenvolumens skalierte Referenzdaten des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  aus [1] und auf 0.8% des Probenvolumens skalierte Referenzdaten der  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphase ( $T = 2 \text{ K}$ ) aus [160].

(b) Feldabhängigkeit der extrahierten Fremdphasenmagnetisierung  $M_{\text{Fremdphase}}$  (Probensignal abzüglich auf 99.2% des Probenvolumens skalierte Referenzdaten des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  aus [1]).



kann mit Hilfe der feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei  $T = 1.8\text{ K}$  (siehe Abbildung 4.16 (a)) abgeschätzt werden und ergibt sich zu  $\sim 0.8\%$  (siehe Abbildung 4.16 (b)). Dieser Volumenanteil an  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphase kann, wie oben bereits vermutet, mit der Herstellung des Lösungsansatz dieser Probe (in zwei Chargen), den damit verbundenen Abwiegegenauigkeiten (0.1 mg pro Charge) und den Reinheiten der eingesetzten Prekursoren erklärt werden.

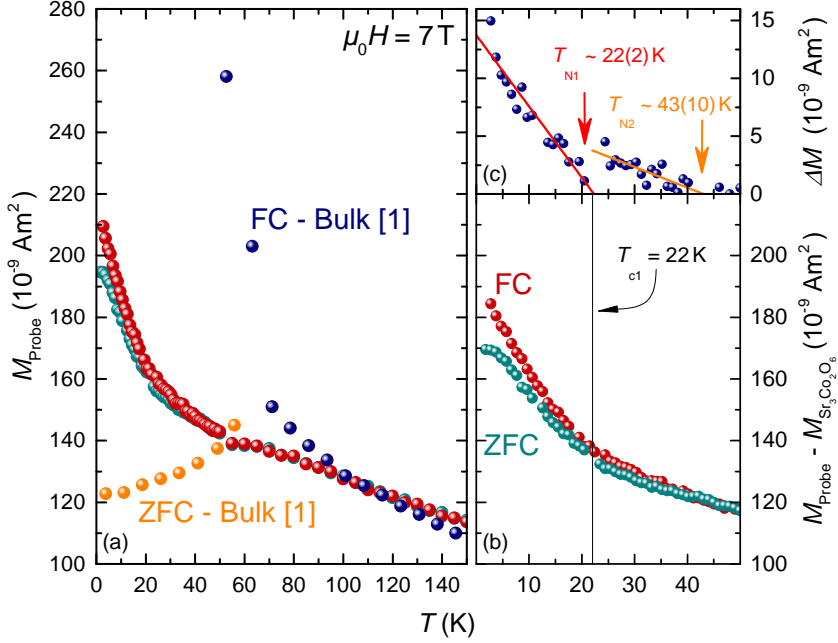
In den Röntgendiffraktogrammen der Proben der Verspannungsserie wurde die  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphase der  $\sim 250\text{ nm}$  dicken Probe nicht beobachtet. Unabhängig davon kann mit dem oben genannten Volumenanteil der Fremdphase eine effektive Schichtdicke  $d_{\text{eff}} = 0.8\% \cdot 20\text{ nm} = 1.6\text{ \AA}$  hierfür abgeschätzt werden. Diese ist deutlich kleiner als die Gitterkonstanten der  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Einheitszelle ( $a = 9.611\text{ \AA}$  und  $c = 10.701\text{ \AA}$  [160]), so dass, sofern die Fremdphase doch entstanden seien sollte, nur Bruchteile einer Einheitszelle als „geschlossener“ Film aufwachsen würden beziehungsweise es zu einer Bildung von Klustern kommt. Beide Phänomene sollten in HAADF-STEM-Aufnahmen sichtbar sein, wurden so aber in den Proben der Verspannungsserie nicht beobachtet (siehe Abschnitt 4.2.2). Darüber hinaus würde so wenig Material aber auch keinen signifikanten Beitrag zu dem in Abschnitt 4.6 diskutierten Magnetowiderstand liefern.

Die unbereinigten temperaturabhängigen Messungen der Probenmagnetisierung  $M_{\text{Probe}}$  sind in Abbildung 4.17 (a) zusammen mit den entsprechend skalierten (99.2 % und  $\mu_0 H = 7\text{ T}$ ) Literaturdaten des polykristallinen Bulkmaterials [1] gezeigt. Aus der Literatur [160] kann entnommen werden, dass  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  unterhalb von  $T_{c1} = 22\text{ K}$  in einem externen Feld von  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  in erster Näherung temperaturunabhängig die Sättigungsmagnetisierung erreicht, so dass zur Korrektur der Messdaten in diesem Temperaturbereich ( $T \leq 22\text{ K}$ ) nur ein konstanter Offset<sup>11</sup> von  $M_{\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6} = 25 \cdot 10^{-9}\text{ Am}^2$  abgezogen werden muss. Oberhalb von  $T_{c1}$  wird zwar die Sättigungsmagnetisierung der Fremdphase nicht mehr ganz erreicht, jedoch existiert zwischen den beiden Magnetisierungsmessungen (FC/ZFC) auch keine Unterschiede mehr [160], so dass die Differenz  $\Delta M$

<sup>11</sup>Dieser kann aus der Sättigungsmagnetisierung aus Abbildung 4.16 (b) ermittelt werden.

zwischen FC und ZFC Messung durch den Abzug nicht beeinflusst wird. Mit Hilfe der in [160] gezeigten Magnetisierungsmessungen kann ebenfalls abgeschätzt werden, dass durch einen konstanten Abzug der Magnetisierung der  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphase von  $M_{\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6} = 25 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$  im Temperaturbereich von  $T_{c1}$  bis 50 K das resultierende  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Signal nicht signifikant unterschätzt wird. Die so korrigierten Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 (b) gezeigt.

Deutlich zu erkennen ist eine Aufspaltung zwischen der im Feld von  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  gekühlten (FC) und der im Nullfeld gekühlten (ZFC) Messung, welche im Bulk  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  so ebenfalls unterhalb von  $T_N = 70 \text{ K}$  beobachtet wurde [1]. Diese Aufspaltung ist im Dünnsfilm jedoch nicht so ausgeprägt (vergleiche Bulk Daten in Abbildung 4.17 (a)) und die ZFC Messung durchläuft auch nicht das charakteristische Maximum der Bulk Messung bei  $T \sim 70 \text{ K}$ . Beide Effekte können dadurch erklärt werden, dass anders als im Bulk in diesem Fall ein orientierter epitaktischer Dünnsfilm aufgrund des geringeren absoluten Signals bei deutlich höheren magnetischen Feldern gemessen wurde. Abbildung 4.17 (c) visualisiert die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung  $\Delta M$  zwischen FC und ZFC Messung und ermöglicht damit wie in [1] durch lineare Extrapolation zu Null eine Abschätzung der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur des voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms. Deutlich zu erkennen sind die zwei Temperaturbereiche  $T_1 : T \leq T_{c1}$  und  $T_2 : T_{c1} \leq T \leq 50 \text{ K}$ , in denen die Ordnungstemperaturen  $T_{N1} \sim 22(2) \text{ K}$  und  $T_{N2} \sim 43(10) \text{ K}$  bestimmt wurden. Aufgrund der Ähnlichkeit von  $T_{N1}$  mit der Ordnungstemperatur  $T_{c1}$  der  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphase scheint der in der Temperatur höher liegende Übergang bei  $T_{N2}$  der magnetische Ordnungspunkt des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms zu sein. Die damit gegenüber dem Bulk beobachtete Reduktion der Ordnungstemperatur  $T_{N2} < T_N^{\text{Bulk}}$  kann durch die verspannungsinduzierte Änderung der Bindungswinkel und -längen zwischen den magnetisch ordnenden Cobaltionen erklärt werden und wurde in verspannten  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnsfilmen des ferrimagnetischen Doppelperowskit  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ebenfalls beobachtet ( $T_c^{\text{Film}} = 380 \text{ K}$  [161] gegenüber  $T_c^{\text{Bulk}} \sim 420 \text{ K}$  [162, 163]).



**Abb. 4.17.:** (a) Im Feld von  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  gekühlte (FC) und im Nullfeld gekühlte (ZFC) temperaturabhängige Messungen der Probenmagnetisierung  $M_{\text{Probe}}$ , sowie die auf das Probenvolumen und das Messfeld skalierten Literaturdaten von Narayanan *et al.* [1]. Gemessen wurde in beiden Fällen in einem Feld von  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  parallel zur Filmebene.

(b) Temperaturabhängigkeit der in (a) gezeigten FC und ZFC Messungen um den  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphasenbeitrag bereinigt. Unterhalb von  $T = 22 \text{ K}$  ist der  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Fremdphasenanteil bei  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  gesättigt und damit nur ein konstanter Offset von  $M_{\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6} = 25 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$ . Dieser wurde aus Abbildung 4.16 (b) beziehungsweise der Literatur [160] ermittelt. Oberhalb von  $T_{c1}$  wurde, wegen geringer Abweichungen von der Sättigungsmagnetisierung, ebenfalls dieser Beitrag abgezogen.

(c) Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung  $\Delta M$  zwischen FC und ZFC Messung zur Ermittlung der Ordnungstemperatur des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms.

### 4.3.2. XAS–LD–Resultate der Verspannungsserie der $(001)_{\text{pc}}$ orientierten Dünnsfilme

Im voran gegangenen Abschnitt 4.3.1 wurde gezeigt, dass epitaktische Verspannungen im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilm den antiferromagnetisch geordnete Grundzustand zwar nicht vollständig zerstören, jedoch wird die Ordnungstemperatur  $T_N$  unterdrückt und zu tieferen Temperaturen verschoben. Da im Fall der Verspannungsserie der  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnsfilme eine direkte Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften mittels Magnetometrie aufgrund der maximalen Schichtdicke der voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilme von  $d_{\text{max}} \sim 20 \text{ nm}$  nicht<sup>12</sup> möglich war, wurde mittels polarisationsabhängiger Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS–LD) an der Co–Kante das lokale Co Energieniveauschema untersucht und daraus in Kombination mit einem Cluster Modell Informationen über den magnetischen Ordnungstyp (C–Typ/A–Typ) gewonnen.<sup>13</sup>

Abbildung 4.18 zeigt die bei Raumtemperatur an der Co–Kante aufgenommenen XAS–LD–Messungen der 20 nm dicken maximal verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilme auf den beiden  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Substraten  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{NdGaO}_3$ . Im Inset der jeweiligen Abbildung ist das Signal des Co– $L_3$  Peaks vergrößert dargestellt und ein Pfeil kennzeichnet die Verschiebung des Maximums des in–plane polarisierten Signals gegenüber dem des out–of–plane polarisierten Signals. Da die Aufspaltungsrichtung

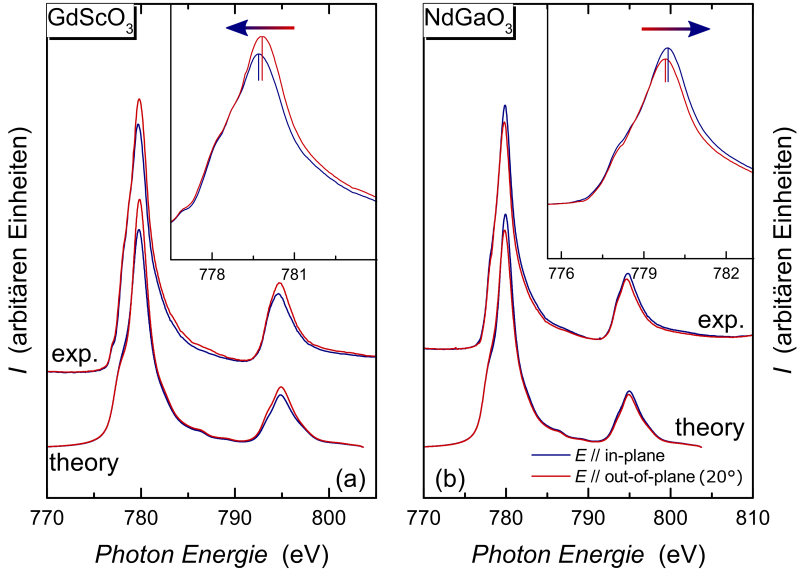
<sup>12</sup>Siehe Abschnitt 4.3 und Abbildung 4.14. Das Probensignal ist kleiner als 1 % des Substratsignals und damit nicht sinnvoll detektierbar.

<sup>13</sup>Details zum verwendeten Simulationscode und zur Aufbereitung der Messdaten können im Ahnang B gefunden werden.

**Tab. 4.4.:** Durch tetragonale Verzerrung des Sauerstoffoktaeders induzierte weitere Aufspaltung  $\Delta e_g$  und  $\Delta t_{2g}$  der  $e_g$ – und  $t_{2g}$ –Level des Co’s.

Substrat	$\Delta e_g$ (meV)	$\Delta t_{2g}$ (meV)
$\text{GdScO}_3$	–250(10)	–30(1)
$\text{DyScO}_3$	–200(10)	–18(1)
$\text{SrTiO}_3$	100(10)	8(1)
LSAT	200(10)	19(1)
$\text{NdGaO}_3$	250(10)	23(1)

und -stärke des Co-L<sub>3</sub> Peaks im wesentlichen an die durch tetragonale Verzerrung des Sauerstoffktaeders induzierte weitere Aufspaltung  $\Delta e_g$  des Co  $e_g$ -Levels geknüpft ist, deuten die gezeigten Messungen eine verspannungsinduzierte energetische Inversion der Co  $e_g$ - und symmetrieeingebundenen ebenfalls der  $t_{2g}$ -Level an. Aufgrund der Form des XAS-LD-Signals wird der in der Literatur genannte Co<sup>3+</sup> HS Zustand [1–3] bestätigt und durch Anpassung eines Cluster Modells konnten die Aufspaltungsbreiten gewonnenen werden, die in Tabelle 4.4 für die gesamte Verspannungsserie zusammengefasst und in Abbildung 4.19 (a) gegen  $d_{\text{out-of-plane}}/a_{\text{pc}}^{\text{substrat}}$  als Maß für die tetragonale Verzerrung graphisch dargestellt sind. Deutlich zu erkennen ist eine systematische Entwicklung mit einem Inversionspunkt bei  $d_{\text{out-of-plane}}/a_{\text{pc}}^{\text{substrat}} \approx 1$  in guter Übereinstimmung mit dem

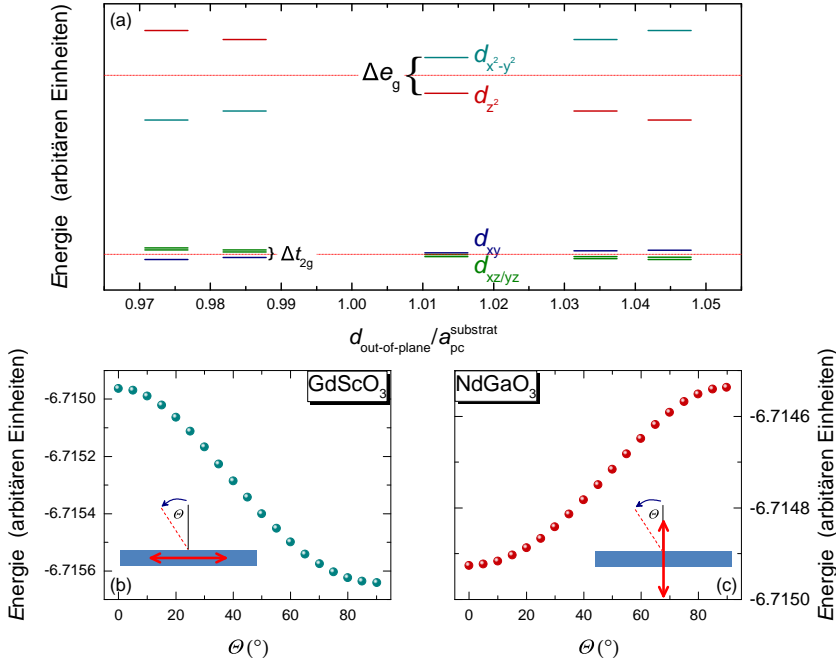


**Abb. 4.18.:** XAS-LD-Signal an der Co-Kante von 20 nm dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf den maximal verspannenden (001)<sub>pc</sub> orientierten Substraten  $\text{GdScO}_3$  (a) und  $\text{NdGaO}_3$  (b).

*Insets:* Vergrößerung des XAS-LD-Signals um den Co-L<sub>3</sub> Übergang eines jeden Dünnschicht. Der eingezeichnete Pfeil zeigt die Verschiebung des Maximums des in-plane Signals gegenüber dem des out-of-plane Signals an. Diese ist für die beiden Verspannungsrichtungen entgegengesetzt und deutet damit eine verspannungsinduzierte energetische Inversion der Co  $e_g$ -Level an.

in Abschnitt 2.1.1 (Abbildung 2.4) für das kubische Perowskit diskutierten Modell der tetragonalen Verzerrung des Sauerstoffoktaeders um das B-Platz Ion.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die magnetische Anisotropieenergie zur Bestimmung der magnetisch leichten Achse der beiden maximal verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten simuliert (siehe Abbildung 4.19 (b) und (c)) und daraus ein von der Verspannungsrichtung abhängiges Modell für die magnetische Ordnung entwickelt. Im Fall tensiler Zugspannungen  $d_{\text{out-of-plane}}/a_{\text{pc}}^{\text{substrat}} < 1$  ( $\text{GdScO}_3$  oder  $\text{DyScO}_3$  als Sub-



**Abb. 4.19.:** (a) Abhängigkeit der in Tabelle 4.4 zusammengefassten Aufspaltungsbreiten  $\Delta e_g$  und  $\Delta t_{2g}$  von der verspannungsinduzierten tetragonalen Verzerrung  $d_{\text{out-of-plane}}/a_{\text{pc}}^{\text{substrat}}$  des Co koordinierenden Sauerstoffoktaeders.

Aus dem Cluster Modell simulierte magnetische Anisotropieenergie zur Bestimmung der magnetisch leichten Achse der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf den maximal verspannenden  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Substraten  $\text{GdScO}_3$  (b) und  $\text{NdGaO}_3$  (c).

*Insets:* Visualisierung der auf Basis der Ergebnisse aus (b) und (c) ermittelten Spinausrichtungen in der antiferromagnetisch geordneten Phase.

stratmaterial) liegt die magnetisch leichte Achse in der Filmebene und wechselt unter Inversion der Spannungsrichtung  $d_{\text{out-of-plane}}/a_{\text{pc}}^{\text{substrat}} > 1$  (SrTiO<sub>3</sub>, LSAT oder NdGaO<sub>3</sub> als Substratmaterial) in die out-of-plane Richtung. Ähnlich wie im La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>MnO<sub>3</sub> [17] (siehe Motivation zur epitaktischen Verspannung in Abschnitt 4.1) wechselt damit im Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> die antiferromagnetische Ordnung vom A-Typ bei tensiler epitaktischer Zugspannung zum C-Typ bei kompressiver epitaktischer Druckspannung, wodurch Vorzeichen und Effektgröße des transversale Magnetwiderstands ( $H \parallel [001]_{\text{pc}} \parallel \text{out-of-plane}$ ) drastisch beeinflusst wird, wie später in dieser Arbeit im Abschnitt 4.6 diskutiert wird.

## 4.4. Elektronische Struktur um die Fermikante

Zur Untersuchung des Einflusses der epitaktischen Verspannung auf die elektronische Struktur um die Fermikante wurden HAXPES Spektren des Valenzbandes (VB) von Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschichten auf GdScO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> und NdGaO<sub>3</sub> in vertikaler Geometrie bei  $T = 80 \text{ K}$  am SPring-8 gemessen (siehe Abbildung 4.20 (a)).

Aufgrund der SrTiO<sub>3</sub> Schutzschicht und aufgrund von SiO<sub>x</sub> Kontaminationen<sup>14</sup> an der Oberfläche kann das HAXPES VB-Signal nur im Bereich der Fermienergie bis zu Bindungsenergien von  $E_{\text{B}} \sim 2 \text{ eV}$  eindeutig dem Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> zugeordnet und analysiert werden (siehe Abbildung 4.20 (b)). Über die numerische Ableitung der in Abbildung 4.20 (b) gezeigten Spektren kann die spektroskopische Bandlücke  $\Delta E$  zwischen Valenzband und Fermienergie bestimmt werden (siehe Abbildung 4.20 (c)). Die hieraus ermittelten und in Tabelle 4.5 zusammengefassten Werte sind in Abhängigkeit des Verspannungsstatus in Abbildung 4.20 (d) gezeigt. Insgesamt sind im Rahmen der Messgenauigkeit keine großen Unterschiede in den Spektren der unterschiedlich stark verspannten Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschichten zu beobachten und auch die verspannungsinduzierte Reduktion der spektroskopischen Bandlücke ( $\Delta E \sim |f|$ , siehe Abbildung 4.20

<sup>14</sup>Um einen Transport der Proben zum SPring-8 nach Japan im Schutzgas zu garantieren, wurden die Proben in Augsburg unter Argonatmosphäre in Quarzglas eingeschweißt.

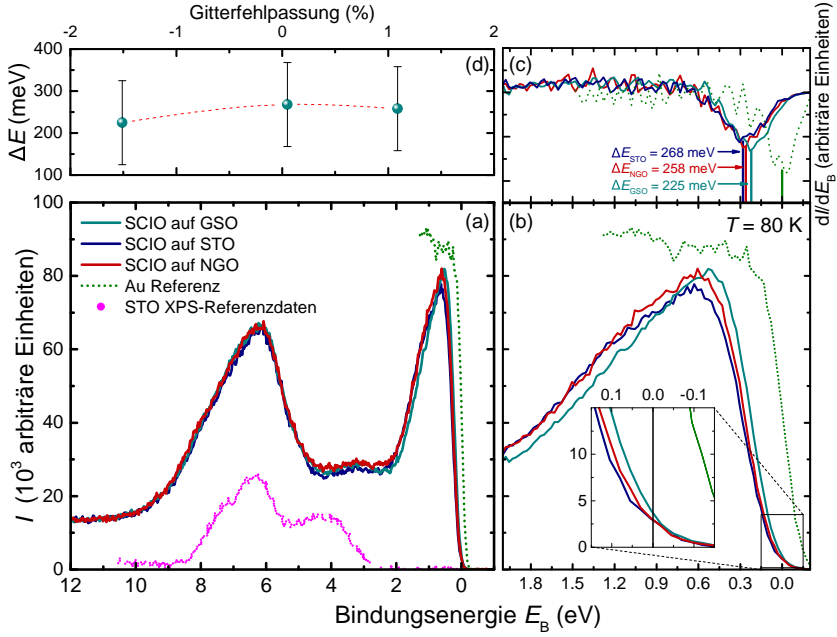
**Tab. 4.5.:** Aus HAXPES Messungen bestimmte spektroskopische Bandlücke  $\Delta E$  zwischen Valenzband und Fermienergie.

Substrat	$\Delta E$ (meV)
GdScO <sub>3</sub>	225(100)
SrTiO <sub>3</sub>	268(100)
NdGaO <sub>3</sub>	258(100)

(d)) ist im Rahmen der Messgenauigkeit mit Vorsicht zu betrachten. Anders als bei den XAS-LD-Spektren an der Co-Kante (siehe Abschnitt 4.3.2) ist der Einfluss der epitaktischen Verspannung auf das Valenzband daher minimal. Bandstrukturechnungen für das strukturverwandte Material La<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> von Narayanan *et al.* in [1] weisen darauf hin, dass die Zustandsdichte in direkter Nähe zur Fermikante im wesentlichen von den *d*-Elektronen des Iridiums erzeugt wird. Da das in Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> vorkommende Ir<sup>5+</sup> kleiner ist als das HS Co<sup>3+</sup> (siehe tabellierte Ionenradii in [164]), ist durch die epitaktischer Verspannung senkrecht zur pseudo kubischen [001]<sub>pc</sub> Richtung am Iridium-Platz auch ein kleinerer Effekt als auf dem Cobalt-Platz zu erwarten.

Deutlich bei allen Spektren zu erkennen ist (Inset von Abbildung 4.20 (b)) eine vom Verspannungsstatus des Systems unabhängige Restintensität des Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Signals an der Fermienergie. Diese direkt an der Fermikante lokalisierten Zustände werden die Temperaturabhängigkeit des in Abschnitt 4.5 vorgestellten elektrischen Transports vermutlich dominieren und damit die spektroskopische Bandlücke  $\Delta E$  im elektrischen Transport unsichtbar machen.





**Abb. 4.20.:** (a) HAXPES Spektren des Valenzbandes (VB) von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{NdGaO}_3$  in vertikaler Geometrie gemessen bei  $T = 80$  K. Zur Bestimmung der Fermienergie wurde zusätzlich eine Goldprobe gemessen und wegen der  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht auf jeder Probe sind XPS-Referenzdaten aus [165] eingezeichnet.

(b) Bereich des VB-Signals der frei von fremd Oberflächensignal ( $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht,  $\text{SiO}_x$  vom Probenentransport, ...) ist.

*Inset:* Zoom der Fermikante mit Restintensität vom  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ .

(c) Numerische Ableitung zur Bestimmung der spektroskopischen Bandlücke  $\Delta E$  zwischen Valenzband und Fermienergie und dessen Spannungsentwicklung (d).

## 4.5. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Transports

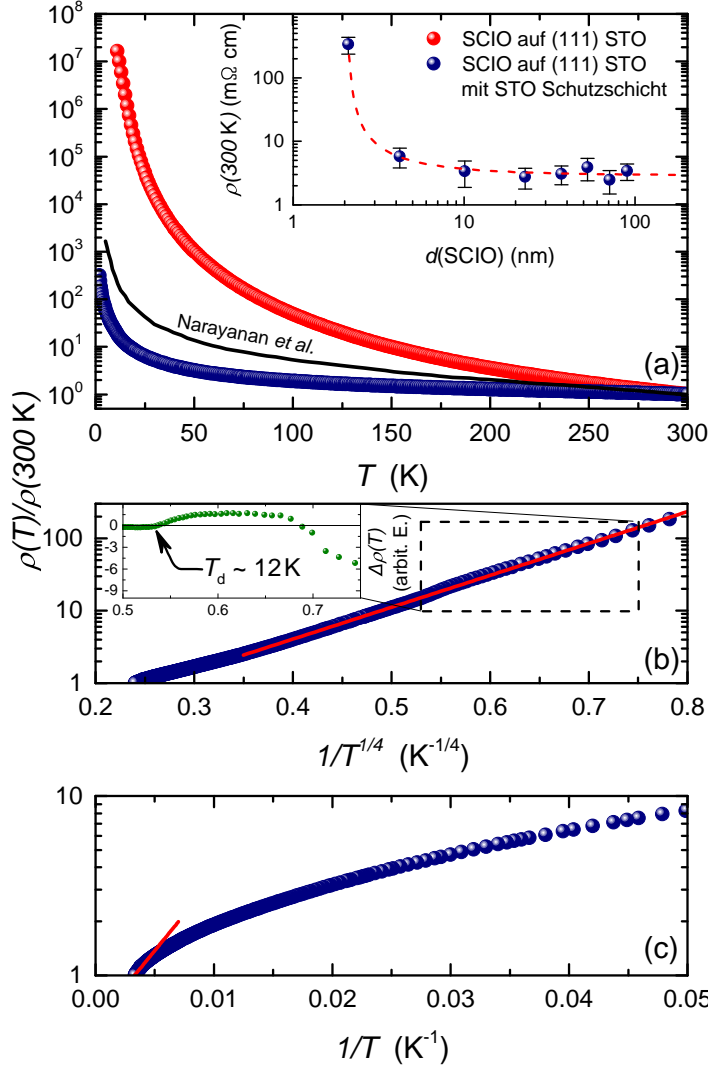
Wie bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert sind die Wachstumsparameter an  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnschichten optimiert worden, so dass erste Erkenntnisse zu den elektrischen Transporteigenschaften, wie beispielsweise die Luftempfindlichkeit der Proben (siehe Abschnitt 4.5.1), ebenfalls an diesen gewonnen wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen werden in Abschnitt 4.5.2 die Ergebnisse zu der Spannungsserie der  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnschichten vorgestellt und diskutiert.

### 4.5.1. Vorarbeiten an $(111)_{\text{pc}}$ orientierten Dünnschichten

Abbildung 4.21 (a) zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von zwei  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten (Schichtdicke  $\sim 30$  nm) mit und ohne  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht im Vergleich zu Literaturdaten des Bulks aus [1]. Der spezifische Widerstand bei  $T = 300$  K ist im (un)geschützten Fall  $\rho_{\text{geschützt}} \sim 3.08(1) \text{ m}\Omega \text{ cm}$  ( $\rho_{\text{ungeschützt}} \sim 6.66(1) \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ) und damit  $\sim 3$  (1.5) mal kleiner als der von Narayanan *et al.* in [1] publizierte Wert.

Vor allem bei tiefsten Temperaturen ist im Widerstandsverhältnis  $\rho(T)/\rho(300 \text{ K})$  deutlich eine signifikante Reduktion (um mehr als vier Größenordnungen) des Signals der mit einer  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht überzogenen Probe gegenüber der ungeschützten Probe zu erkennen. Da zusätzlich dazu der gesamte Signalverlauf der geschützten Probe näher am Literaturverlauf des Bulk Materials [1] liegt, ist eine Degeneration des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichtfilms unter direktem Luftkontakt naheliegend, so dass alle weiteren und auch die bisher vorgestellten Ergebnisse dieser Arbeit an Proben mit  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht ermittelt wurden.

Über die in Abbildung 4.21 (c) gezeigte Arrhenius Auftragung des temperaturabhängigen Widerstandsverhältnisses  $\log[\rho(T)/\rho(300 \text{ K})]$  gegen  $1/T$  konnte das Transportverhalten im Rahmen eines simplen thermisch aktivierten Transportszenarios mit  $\rho(T) \sim \exp(-E_G/k_B T)$  für  $T \geq 250$  K untersucht werden. Die daraus ermittelte Bandlücke ist mit  $E_G = 32(5) \text{ meV}$  deutlich kleiner als die in Abschnitt 4.4 diskutierte spektroskopische Band-



**Abb. 4.21.:** (a) Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der  $(111)_{pc}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten (Schichtdicke  $\sim 30$  nm) mit (blau) und ohne (rot)  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht im Vergleich zu Literaturdaten des Bulks (schwarz) aus [1].

*Inset:* Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstands der  $(111)_{pc}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten bei 300 K.

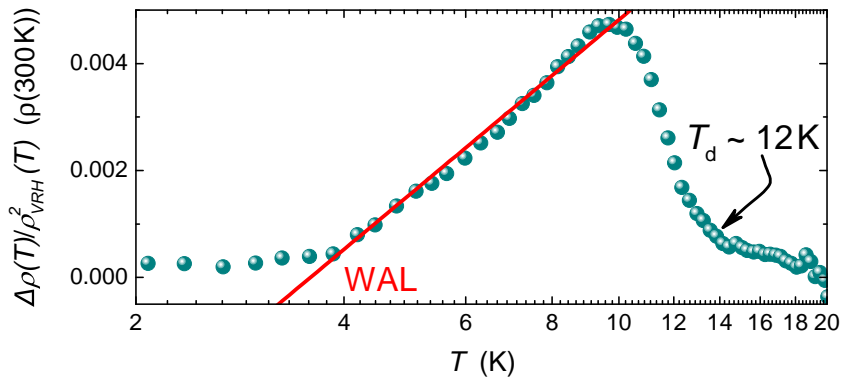
(b) Darstellung der Temperaturabhängigkeit im Rahmen eines 3D variable-range hopping (3D-VRH) Szenarios für die mit  $\text{SrTiO}_3$  geschützte Probe. Bei  $T_d \sim 12$  K kann eine signifikante Abweichung vom angepassten 3D-VRH Verhalten beobachtet werden (siehe Inset).

(c) Arrhenius Darstellung der Temperaturabhängigkeit zur Analyse eines thermisch aktivierten Szenarios im Fall der mit  $\text{SrTiO}_3$  geschützten Probe.

lücke von  $\Delta E \sim 250 \text{ meV}$ , wodurch die ebenfalls im Abschnitt 4.4 diskutierte Vermutung der Dominierung des Widerstandsignals durch die Zustände direkt an der Fermienergie (Restintensität an der Fermikante, siehe Inset von Abbildung 4.20 (b)) gestützt wird. Die unterhalb von  $T \leq 250 \text{ K}$  einsetzenden Abweichungen vom simplen thermisch aktivierten Transportszenario gehen für  $T \leq 70 \text{ K}$  in ein von Mott für ungeordnete Systeme [166] eingeführtes 3D variable-range hopping (VRH) Szenario mit  $\rho_{\text{VRH}}(T) \sim \exp((T_0/T)^{1/4})$  über (siehe Abbildung 4.21 (b)).

Bei  $T_d \sim 12 \text{ K}$  wird eine Anomalie in Form einer Erhöhung des Widerstands gegenüber dem 3D VRH Verhalten (siehe Inset von Abbildung 4.21 (b) und Abbildung 4.22) beobachtet, welche nicht durch die schwache Anti-Lokalisierung (siehe Abschnitt 2.3.2) erklärt werden kann, da diese zu einer sukzessiven Widerstandsreduktion mit dem Logarithmus der Temperatur führen würde. Wie Abbildung 4.22 entnommen werden kann, tritt dieses Verhalten aber erst unterhalb von  $T \sim 10 \text{ K}$  ein, so dass ein anderer Mechanismus die Anomalie bei  $T_d$  verursachen muss. Eine Möglichkeit hierfür wäre das Einsetzen der magnetischen Ordnung, welche im strukturverwandten  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [167] ebenfalls zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstand<sup>15</sup>  $\rho_c$  an der Ordnungstemperatur  $T_N$  führt. Die daraus resultierende weitere Reduktion der Ordnungstemperatur  $T_d < T_{N2} < T_N^{\text{Bulk}}$  (siehe Abschnitt 4.3.1) kann durch die geringere

<sup>15</sup>Nur entlang der Ruddlesden-Popper Achse beobachtbar.



**Abb. 4.22.:** Temperaturabhängigkeit der Abweichung  $\Delta\rho(T)/\rho_{\text{VRH}}^2(T)$  des in Abbildung 4.21 (b) gezeigten  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilms auf  $(111)_{\text{c}}$   $\text{SrTiO}_3$ .

Schichtdicke ( $\sim 30$  nm zu  $\sim 250$  nm) erklärt werden und wurde in Holmium Dünnschichten ebenfalls beobachtet [168].

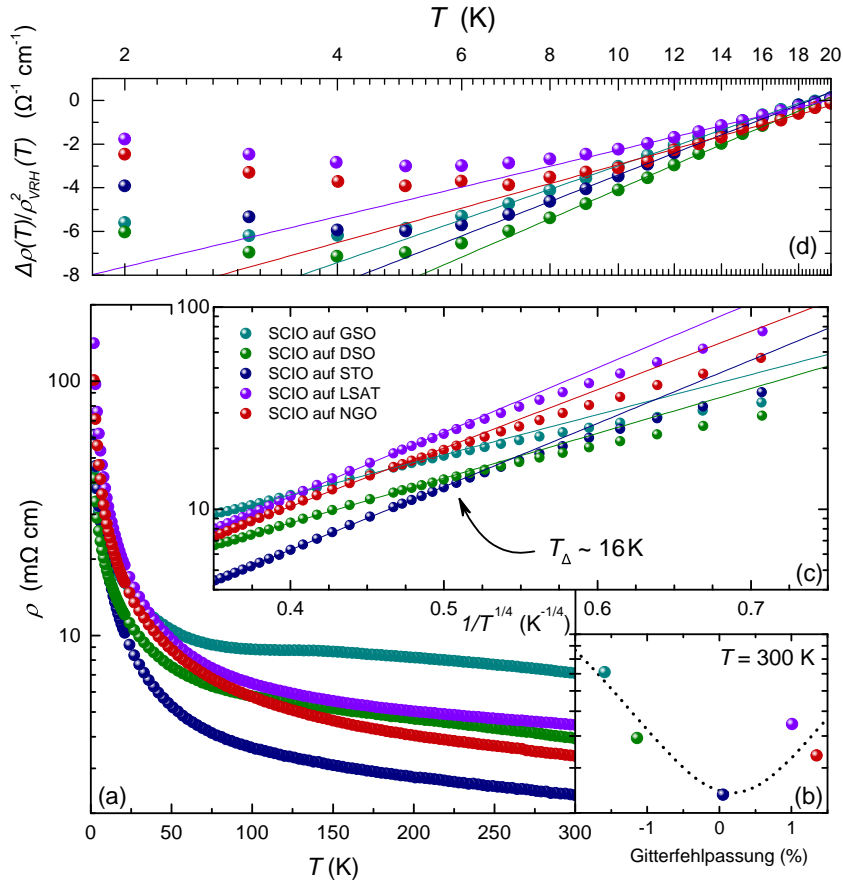
Da die Gruppe um Hae-Young Kee im künstlich in Lagenordnung erzeugten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (ähnlich zu Abbildung 2.6 (b)) einen möglichen Kandidaten für einen starken topologischen Isolator sehen [16], wurde an den natürlich in NaCl-Struktur geordneten (siehe Abbildung 2.6 (a) und 4.1)  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur  $\rho(300\text{ K})$  untersucht (siehe Inset der Abbildung 4.21 (a)). Im Fall eines leitfähigen Oberflächenzustandes sollte die Erhöhung des Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses mit abnehmender Schichtdicke zu einer Reduktion des spezifischen Widerstands führen, anders als im Fall klassischer Metalle wie beispielsweise Gold [169] wo es zu einer Erhöhung kommt. Die im Inset der Abbildung 4.21 (a) gezeigte Schichtdickenabhängigkeit schließt einen solchen leitfähigen Oberflächenzustand und damit einen starken topologischen Isolator im natürlich geordneten  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschicht auf  $(111)_{\text{c}}$   $\text{SrTiO}_3$  aus. Allerdings wurden die Messungen nur bei  $T = 300\text{ K}$  vorgenommen, da der absolute Widerstand  $R$  der dünnsten Proben bei tiefsten Temperaturen den Messbereich des eingesetzten Keithley 6514 (siehe Abschnitt 3.8) übersteigt. Anders als im Kondo Isolator  $\text{SmB}_6$  [170] konnte daher der Tieftemperaturbereich, in dem ein leitender Oberflächenzustand zu einem Plateau im elektrischen Widerstand führen würde, nicht untersucht werden.

#### 4.5.2. Verspannungsserie der $(001)_{\text{pc}}$ Dünnschichten

Die generelle Form des Temperaturverlaufes des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  (siehe Abbildung 4.23 (a)) lässt sich durch epitaktische Verspannung nicht ändern, so dass das System insgesamt isolierend bleibt. Jedoch konnte beobachtet werden, dass der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur  $\rho(300\text{ K})$  mit zunehmender Stärke der epitaktischen Verspannung anwächst (siehe Abbildung 4.23 (b)) und gut mittels

$$\rho(300\text{ K}, f) = 2.44\text{ m}\Omega\text{ cm} - 0.48\text{ m}\Omega\text{ cm} \cdot f + 1.32\text{ m}\Omega\text{ cm} \cdot f^2 \quad (4.4)$$

beschrieben werden kann.



**Abb. 4.23.:** (a) Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der Verspannungsserie der  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten (Schichtdicke jeweils  $\sim 20 \text{ nm}$ ).

(b) Darstellung der Verspannungsabhängigkeit des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur  $\rho(300 \text{ K})$ .

(c) Darstellung der Temperaturabhängigkeit im Rahmen eines 3D variable-range hopping (3D-VRH) Szenarios. Bei  $T_{\Delta} \sim 16 \text{ K}$  kann für alle verwendeten Substrate der Startpunkt für eine signifikante Reduktion des spezifischen Widerstands vom angepassten 3D-VRH Verhalten beobachtet werden.

(d) Temperaturabhängigkeit der Abweichung  $\Delta\rho(T)/\rho_{\text{VRH}}^2(T)$  der in (c) gezeigten Anpassungen.

Diese Verspannungsabhängigkeit des spezifische Widerstands bei Raumtemperatur  $\rho(300\text{ K})$  ist nicht unerwartet, da ähnliches ( $\rho(300\text{ K}, f) \sim f$  respektive  $\rho(300\text{ K}, f) \sim \exp(f/c)$ ) bereits in anderen Übergangsmetalloxiden ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [171] beziehungsweise  $\text{ZnO}$  [172]) gefunden wurde. Von der Stärke der epitaktischen Verspannung hingegen unberührt ist die Größe der innerhalb des thermisch aktivierten Transportszenarios bestimmten Bandlücke von im Mittel  $\overline{E}_G = 10(2)\text{ meV}$ , die ebenfalls deutlich kleiner ist als die spektroskopisch bestimmte Bandlücke zwischen Valenzband und Fermienergie (siehe Abschnitt 4.4). Wie bereits in Abschnitt 4.4 und 4.5.1 diskutiert wurde, wird der elektrische Transport vermutlich durch die residualen Zustände an der Fermikante dominiert, die sich unter epitaktischer Verspannung nicht großartig ändern (siehe Inset der Abbildung 4.20 (b)) und damit zu einer ähnlichen Bandlücke im thermisch aktivierten Transportszenario führen.

In allen Proben der Verspannungsserie konnte im Tieftemperaturbereich  $T_\Delta \leq T \leq 70\text{ K}$  ebenfalls sehr gut ein 3D variable-range hopping Szenario angepasst werden (siehe Abbildung 4.23 (c)), wobei wie im Fall der  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilme Abweichungen hiervon unterhalb von  $T_\Delta$  auftreten (siehe Abbildung 4.23 (d)). Anders als im Fall der  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten Proben (siehe Abschnitt 4.5.1) ist die Abweichung vom 3D VRH Verhalten jedoch unmittelbar logarithmisch in der Temperatur und negativ, so dass als Ursache die schwache Anti-Lokalisierung identifiziert werden kann.

Ähnlich zum strukturverwandten  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [167] konnten damit in den elektrischen Transportmessungen innerhalb der  $ab$  Ebene ( $\rho_{ab}$ ) zunächst einmal keine Signaturen der magnetischen Ordnung in Form einer deutlichen Anomalie beobachtet werden. Jedoch kann Abbildung 4.23 (d) auch entnommen werden, dass die für die schwache Anti-Lokalisierung (siehe Abschnitt 2.3.2, Gleichung (2.21)) erwartete logarithmische Abweichung nicht bis zu tiefsten Temperaturen erhalten bleibt. Zwar wird diese in den  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten Proben (siehe Abbildung 4.22) ebenfalls unterhalb von  $T = 4\text{ K}$  beobachtet, jedoch sättigt dort die Abweichung anders als in den  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Proben ab. Der deutliche Anstieg (Reduktion der Abweichung) zu tiefsten Temperaturen deutet einen zusätzlichen positiven Beitrag an, der ähnlich wie bei  $T_d$  in den  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten Proben möglicherweise durch die magnetische Ordnung hervorgerufen wird.

## 4.6. Feldabhängigkeit des elektrischen Transports

Ausgehend von den bereits gezeigten elektrischen Transporteigenschaften (siehe Abschnitt 4.5) kann in Kombination mit den bekannten und gemessenen magnetischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 4.3) davon ausgegangen werden, dass die Verspannungsserie der  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Dünnschichten unterhalb von  $T_N \sim 10 \text{ K}$  antiferromagnetisch geordnet vorliegt, wobei sich abhängig von dem Vorzeichen der Gitterfehlpassung und damit abhängig von der Verspannungsrichtung (Zugspannung / Druckspannung) der in Abschnitt 4.3.2 diskutierte magnetische Ordnungstyp (C-Typ / A-Typ) einstellt. Basierend auf diesen Ergebnissen kann ein Modell zum Einfluss eines parallel zur out-of-plane Richtung angelegten externen Magnetfeldes  $\mu_0 H$  auf den in-plane gemessenen transversalen Magnetowiderstand  $MR(\mu_0 H) = (R(\mu_0 H) - R(0 \text{ T})) / R(0 \text{ T})$  aufgesetzt (siehe Abschnitt 4.6.1) und mit den aufgenommenen Messwerten (siehe Abschnitt 4.6.2) verglichen werden.

### 4.6.1. Transversaler Magnetowiderstand – Entwicklung eines Anpassungsmodells

Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde, ist aufgrund der intrinsischen Unordnung in Kombination mit der starken Spin–Bahn–Wechselwirkung (Co / Ir) im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  das Auftreten von schwachen Anti-Lokalisierungseffekten zu erwarten und daher in der Beschreibung des Magnetowiderstands zu berücksichtigen. Ebenfalls werden die zwei ineinander geschachtelten ferromagnetischen Untergitter<sup>16</sup>, die zur globalen antiferromagnetischen Ordnung führen, durch ihre feldabhängige Spinorientierung  $\vec{S}_{\text{Co}}(\mu_0 H) \sim \vec{m}(\mu_0 H)$  wegen des anisotropen Magnetowiderstand einen starken Einfluss auf den gemessenen transversalen Magnetowiderstand  $MR(\mu_0 H)$  zeigen. Basierend auf den in den physikalischen Grundlagen (siehe Abschnitt 2.3) abgeleiteten Gleichungen (2.13) und

---

<sup>16</sup> Antiferromagnetische Ordnung kann nach [44] durch die Superposition zweier zueinander antiferromagnetisch orientierten ferromagnetischen Untergitter beschrieben werden.



(2.20) für AMR- und WAL-Effekt ergibt sich unter der Annahme, dass  $a_{11}(\vec{H})$  vollständig durch schwache Anti-Lokalisierungseffekte beschrieben werden kann und  $\vec{H}$  parallel zur out-of-plane Richtung zeigt, für den transversalen Magnetowiderstand:

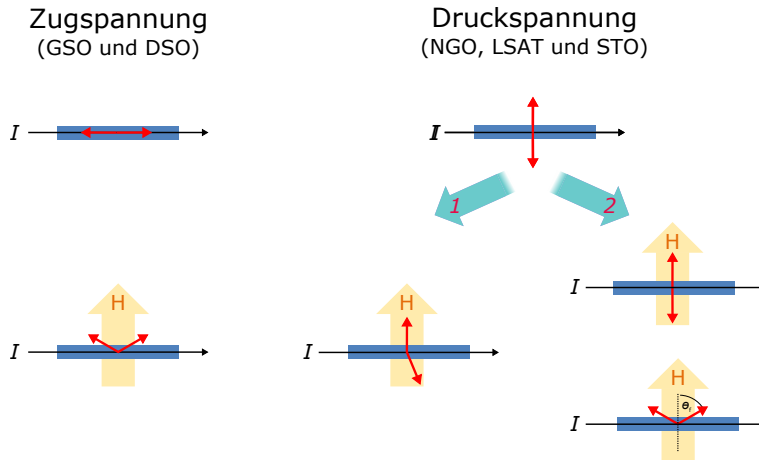
$$MR(\mu_0 H) \approx \underbrace{\frac{1}{1 + \rho(0 \text{ Oe})/d \cdot \Delta\sigma(H)}}_{=\text{WAL}} - 1 + \underbrace{\frac{1}{\rho(0 \text{ Oe})} \cdot \sum_i [\vec{m}_i^T(H) \mathcal{A} \vec{m}_i(H) - \vec{m}_i^T(0 \text{ Oe}) \mathcal{A} \vec{m}_i(0 \text{ Oe})]}_{=\text{AMR}} \quad (4.5)$$

mit

$$\Delta\sigma(H) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \frac{3}{2} \cdot \mathcal{F}\left(\frac{H}{4H_{\text{so}} + H_\phi}\right) - \frac{1}{2} \cdot \mathcal{F}\left(\frac{H}{H_\phi}\right) \right] \quad (4.6)$$

$$\mathcal{F}(x) := \ln(x) + \Psi(1/2 + 1/x) \quad (4.7)$$

Da der Grundzustand (die Spinorientierungen) der beiden ferromagnetischen Untergitter zum einen abhängig vom magnetischen Ordnungstyp (C-Typ / A-Typ) und damit abhängig von der Verspannungsrichtung (Zugspannung / Druckspannung) ist und zum anderen die Spinorien-



**Abb. 4.24.:** Visualisierung der durch das externe Magnetfeld  $\mu_0 H$  getriebenen Reorientierung der 3d Elektronen Spins (rote Pfeile) des Co's im Fall der epitaktischen Zug- (*links*) und Druckspannung (*rechts*).

tierungen der beiden magnetischen Untergitter mit Hilfe eines externen magnetischen Feldes  $\mu_0 H$  manipuliert werden können, ergeben sich zwei unterschiedliche Szenarien (Effektgröße und -richtung), die im Folgenden separat diskutiert werden sollen und in Abbildung 4.24 graphisch gegenüber gestellt sind.

### Epitaktische Zugspannung durch GSO und DSO Substrate

In voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  Substraten stabilisiert die epitaktische Zugspannung eine antiferromagnetische Ordnung vom C-Typ (siehe Abschnitt 4.3), womit die Co-Spins  $\vec{S}_{\text{Co}}$  ohne ein angelegtes externes Magnetfeld (anti-)parallel zur Stromrichtung  $\vec{j}$  orientiert sind. Ein senkrecht zur Stromrichtung angelegtes magnetisches Feld  $\mu_0 H$  dreht die Co-Spins  $\vec{S}_{\text{Co}}$  beider magnetischer Untergitter<sup>17</sup> in gleichem Maße in Richtung des Feldes, wodurch die resultierende Magnetisierungsrichtung  $\vec{m}_{\pm}$  der beiden Untergitter näherungsweise durch

$$\begin{aligned} \vec{m}_{\pm}(H) = (0 \ 0 \ 1) \cdot \begin{cases} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{|H|}{H_s}\right) & \text{für } |H| \leq H_s \\ 1 & \text{für } |H| > H_s \end{cases} \\ + \vec{e}_{\text{ip}} \cdot \begin{cases} \pm \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{|H|}{H_s}\right) & \text{für } |H| \leq H_s \\ 0 & \text{für } |H| > H_s \end{cases} \quad (4.8) \end{aligned}$$

beschrieben werden kann, wobei  $\vec{e}_{\text{ip}}$  ein Einheitsvektor in in-plane Richtung ist. Hierbei wurde angenommen, dass der Winkel  $\varphi$  zwischen den Co-Spins  $\vec{S}_{\text{Co}}$  und der Stromrichtung  $\vec{j}$  linear mit dem magnetischen Feld  $H$  von  $\varphi = 0$  ((anti-) parallel zu  $\vec{j}$ ) im Nullfeld bis  $\varphi = \pi/2$  (senkrecht zu  $\vec{j}$ ) im Sättigungsfeld  $H_s$  wächst. Einsetzen von Gleichung (4.8) in Gleichung (4.5) liefert als Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands demnach:

$$\begin{aligned} MR(\mu_0 H) \approx \frac{1}{1 + \rho(0 \text{ Oe})/d \cdot \Delta\sigma(H)} - 1 + \\ + a^{\text{ip}} \cdot \left[ \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{|H|}{H_s}\right) \cdot \Theta(H_s - |H|) + \Theta(|H| - H_s) \right] \quad (4.9) \end{aligned}$$

<sup>17</sup>Die beiden magnetischen Untergitter werden durch ihre Spinorientierung im Nullfeld parallel (+) und antiparallel (-) zur Stromrichtung  $\vec{j}$  unterschieden.

wobei  $\Theta(x)$  die Heaviside'sche Stufenfunktion darstellt und  $a^{\text{ip}}$  wie folgt definiert ist:

$$a^{\text{ip}} = \frac{-(a_{1111} + a_{2211}) + 2a_{3311}}{\rho(0 \text{ Oe})} \quad (4.10)$$

Dieser Vorfaktor  $a^{\text{ip}}$  des AMR-Anteils von Gleichung (4.9) beschreibt die maximale Änderung des Widerstands (bezogen auf den Nullfeldwiderstand) durch den AMR-Effekt und setzt sich aus den Komponenten  $a_{ijkl}$  des galvanomagnetischen Tensors  $\mathcal{A}$  und dem Nullfeldwiderstand  $\rho(0 \text{ Oe})$  zusammen. Erreicht wird die maximale Änderung im Fall epitaktischer Zugspannung sobald beide magnetischen Untergitter vollständig in out-of-plane Richtung orientiert sind, also beim Überschreiten des Sättigungsfeldes  $H_s$ .

### Epitaktische Druckpannung durch NGO, LSAT und STO Substrate

NdGaO<sub>3</sub>, LSAT und SrTiO<sub>3</sub> Substrate sorgen hingegen im verspannten Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnsfilm für eine epitaktische Druckspannung und damit für eine antiferromagnetische Ordnung vom A-Typ (siehe Abschnitt 4.3). Da in diesem magnetischen Ordnungstyp die Co-Spins  $\vec{S}_{\text{Co}}$  bereits (anti-)parallel zur out-of-plane Richtung orientiert sind, ergeben sich abhängig von der Kopplungsstärke zwischen den beiden Untergittern zwei mögliche Grenzszenarien für die Auswirkungen eines externen magnetischen Feldes  $\mu_0 H$ , die im Folgenden diskutiert werden sollen.

### Fall I – Zwei quasi unabhängige ferromagnetische Untergitter

Für den Fall schwacher antiferromagnetischer Kopplung zwischen den beiden ferromagnetischen Untergittern wirkt sich ein in out-of-plane Richtung angelegtes externes Magnetfeld  $\mu_0 H$  nur noch auf das noch antiparallel ausgerichtete magnetische Untergitter aus. Die Magnetisierungsrichtung dieses Untergitters wird durch das externe Feld gedreht und kann näherungsweise durch

$$\vec{m}(H) = (0 \ 0 \ 1) \cdot \begin{cases} -\cos\left(\pi \cdot \frac{|H|}{H_s}\right) & \text{für } |H| \leq H_s \\ 1 & \text{für } |H| > H_s \end{cases} \quad (4.11)$$

$$+ \vec{e}_{\text{ip}} \cdot \begin{cases} \sin\left(\pi \cdot \frac{|H|}{H_s}\right) & \text{für } |H| \leq H_s \\ 0 & \text{für } |H| > H_s \end{cases} \quad (4.12)$$

beschrieben werden, wobei  $\vec{e}_{\text{ip}}$  wiederum ein Einheitsvektor in in-plane Richtung ist. Ähnlich wie im Fall der epitaktischen Zugspannung wird nun noch angenommen, dass die Winkeländerung  $\varphi$  zwischen diesem Co-Spinuntergitter und der Stromrichtung  $\vec{j}$  linear mit dem externen magnetischen Feld  $H$  verläuft. In diesem Fall aber von  $\varphi(H = 0) = -\pi$  bis  $\varphi(H = H_s) = \pi$ . Einsetzen von Gleichung (4.12) in Gleichung (4.5) liefert dann:

$$MR(\mu_0 H) \approx \frac{1}{1 + \rho(0 \text{ Oe})/d \cdot \Delta\sigma(H)} - 1 + a^{\text{oop}} \cdot \sin^2\left(\pi \cdot \frac{|H|}{H_s}\right) \cdot \Theta(H_s - |H|) \quad (4.13)$$

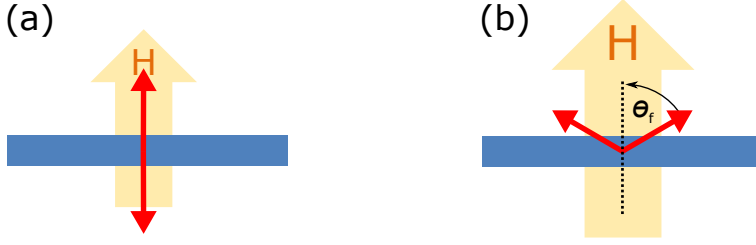
mit

$$a^{\text{oop}} = \frac{a_{1111} + a_{2211} - 2a_{3311}}{2\rho(0 \text{ Oe})} = -\frac{a^{\text{ip}}}{2} \quad (4.14)$$

wobei die Verknüpfung des Vorfaktors  $a^{\text{oop}}$  mit dem in-plane Vorfaktor  $a^{\text{ip}}$  aus Gleichung (4.10) nur dann gültig ist, wenn sich der galvanomagnetische Tensor  $\mathcal{A}$  unter epitaktischer Verspannung nicht beziehungsweise nur geringfügig ändert. Anders als im Fall epitaktischer Zugspannung wird der maximale AMR-Beitrag ( $a^{\text{oop}}$ ) bereits beim halben Sättigungsfeld  $H_s/2$  erreicht. Bei höheren Feldern wird der AMR-Anteil des Magnetowiderstands bis zum Erreichen des Sättigungsfeldes sukzessive zu Null reduziert.

## Fall II – Alternativszenario: Spin-Flip/Flop Übergang

Für den Fall starker antiferromagnetischer Kopplung zwischen den beiden Untergittern kommt es zu dem in [44] beschriebenen und in Abbildung 4.25 gezeigten Spin-Flip/Flop Übergang. In diesem Szenario bleiben die Spins der beiden magnetischen Untergitter zunächst (anti-)parallel ausgerichtet, bis das Spin-Flip-Feld  $H_f$  überschritten wird und sich eine Spinkonfiguration wie im Fall der epitaktischen Zugspannung einstellt.



**Abb. 4.25.:** Visualisierung des Spin-Flip Übergangs (a)  $\rightarrow$  (b) beim Überschreiten des Spin-Flip-Feldes  $H_f$ . Abbildung nach [44].

Die resultierenden Magnetisierungsrichtungen  $\vec{m}_{\pm}$  der beiden Untergitter ergeben sich dann näherungsweise zu

$$\vec{m}_{\pm}(H) = (0 \ 0 \ 1) \cdot \begin{cases} \pm 1 & \text{für } |H| \leq H_f \\ \sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta_f \cdot \frac{|H| - H_s}{H_s - H_f}\right) & \text{für } H_f \leq |H| \leq H_s \\ 1 & \text{für } H_s \leq |H| \end{cases} + \vec{e}_{ip} \cdot \begin{cases} 0 & \text{für } |H| \leq H_f \\ \pm \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta_f \cdot \frac{|H| - H_s}{H_s - H_f}\right) & \text{für } H_f \leq |H| \leq H_s \\ 0 & \text{für } H_s \leq |H| \end{cases} \quad (4.15)$$

wobei  $\theta_f \in [0, \pi/2]$  der Spin-Flip-Winkel, der sich beim Spin-Flip-Feld  $H_f$  zwischen  $\vec{H}$  und  $\vec{S}_{Co}$  einstellt, und  $\vec{e}_{ip}$  der typische Einheitsvektor in in-plane Richtung ist. Einsetzen von Gleichung (4.15) in Gleichung (4.5) liefert

$$MR(\mu_0 H) \approx \frac{1}{1 + \rho(0 \text{ Oe})/d \cdot \Delta\sigma(H)} - 1 + a_f^{\text{oop}} \cdot \sin^2\left(\theta_f \cdot \frac{|H| - H_s}{H_s - H_f}\right) \cdot \text{rect}_{[H_f, H_s]}(|H|) \quad (4.16)$$

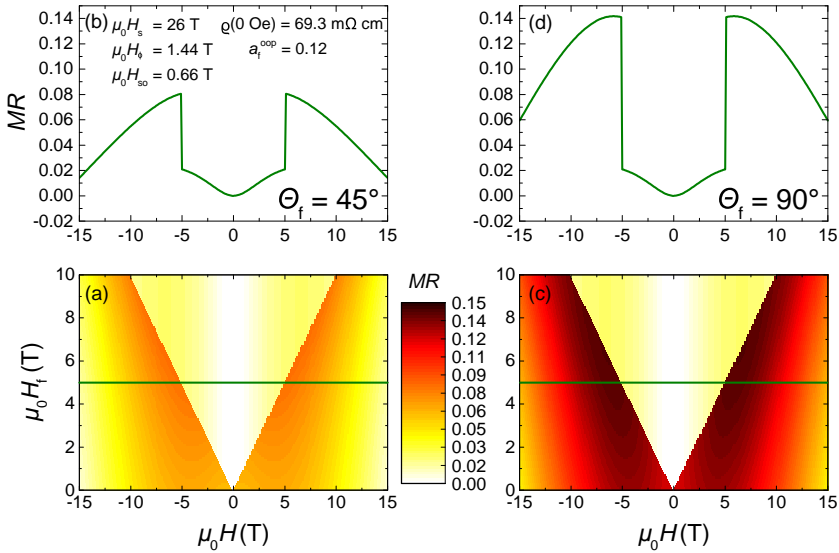
wobei  $\text{rect}_{[H_f, H_s]}(|H|) = \Theta(|H| - H_f)\Theta(H_s - |H|)$  die Dirichlet-Fensterfunktion ist und

$$a_f^{\text{oop}} = \frac{a_{1111} + a_{2211} - 2a_{3311}}{\rho(0 \text{ Oe})} = -a^{\text{ip}} \quad (4.17)$$

wiederum den Vorfaktor des AMR-Anteils darstellt. Ähnlich wie im Fall I wird der maximale AMR-Beitrag  $a_f^{\text{op}}$  beim Spin-Flip-Feld  $H_f$  und damit deutlich vor dem Sättigungsfeld  $H_s$  erreicht. Eine weitere Parallele zum ersten Szenario ist die anschließende sukzessive Unterdrückung des AMR-Anteils bis zum Erreichen des Sättigungsfeldes.

In Abbildung 4.26 ist eine Simulation der Feldabhängigkeit des Magnetowiderstands beim Spin-Flip Übergang basierend auf typischen Werten der Grundparameter (siehe Abschnitt 4.6.2) exemplarisch für einen Spin-Flip-Winkel von  $\theta_f = 45^\circ$  und von  $\theta_f = 90^\circ$  gezeigt. Deutlich bei  $H = H_f$  zu erkennen ist die Signatur des diskontinuierlichen Spin-Flip Übergangs, dessen Sprunghöhe unter anderem abhängig vom Spin-Flip-Winkel  $\theta_f$  ist.

Die Diskontinuität entsteht in diesem Modell durch das Dirichlet-Fenster, das bedingt ist durch die Annahme, dass das gesamte Spin-



**Abb. 4.26.:** Simulation der Feldabhängigkeit des Magnetowiderstands beim Spin-Flip Übergang basierend auf typischen Werten der Grundparameter aus Abschnitt 4.6.2 (in (b) gelistet).

(a–b) Für einen Spin-Flip-Winkel von  $\theta_f = 45^\circ$ .

(c–d) Für einen Spin-Flip-Winkel von  $\theta_f = 90^\circ$  (in-plane).

system der Probe beim Spin-Flip-Feld  $H_f$  den Spin-Flip vollführt. In den Messdaten (siehe Abschnitt 4.6.2) wurde ein so ausgeprägter, scharfer Übergang jedoch nicht beobachtet, so dass zur weiteren Stützung des Spin-Flip Szenarios das Dirichlet-Fenster im Bereich des Spin-Flip-Felds aufgeweicht werden muss. Motiviert durch die Form der Fermi-Funktion kann dies beispielsweise durch eine Fensterfunktion der Form

$$w_{[H_f, H_s]}(|H|, \Delta_f) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{|H| - H_f}{\Delta_f}\right)} \cdot \Theta(H_s - |H|) \quad (4.18)$$

geschehen, wobei  $\Delta_f$  die Aufweichung des Spin-Flip-Feldes beschreibt. Für die Feldabhängigkeit des Magnetowiderstand ergibt sich mit dieser Fensterfunktion

$$MR(\mu_0 H) \approx \frac{1}{1 + \rho^{(0 \text{ Oe})}/d \cdot \Delta\sigma(H)} - 1 + a_f^{\text{oop}} \cdot \sin^2\left(\theta_f \cdot \frac{|H| - H_s}{H_s - H_f}\right) \cdot \frac{\Theta(H_s - |H|)}{1 + \exp\left(-\frac{|H| - H_f}{\Delta_f}\right)} \quad (4.19)$$

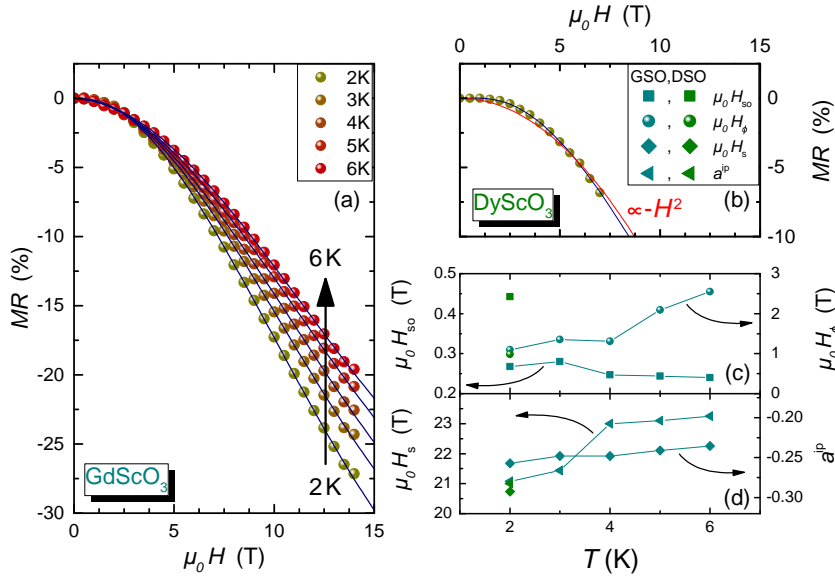
Nahezu unabhängig von der Wahl der Fensterfunktion ist die Tatsache, dass für sehr kleine externe magnetische Felder  $\mu_0 H \ll \mu_0 H_f$  der Magnetowiderstand durch den schwachen Anti-Lokalisierungsbeitrag dominiert wird. Somit kann das inelastische Streufeld  $H_\phi$  und das Spin-Bahn-Wechselwirkungsstreufeld  $H_{so}$  im Spin-Flip/Flop Szenario durch Anpassung der WAL Funktion (Gleichung (2.20)) innerhalb eines kleinen Bereiches um Null bestimmt werden.

#### 4.6.2. Transversaler Magnetowiderstand – Ergebnisse der Verspannungsreihe der (001)<sub>pc</sub> Dünnschichten

Auf Basis der im vorherigen Abschnitt 4.6.1 entwickelten Modelle wurden die in-plane gemessenen transversalen Magnetowiderstände  $MR(\mu_0 H) = (R(\mu_0 H) - R(0 \text{ T})) / R(0 \text{ T})$  analysiert und sollen im Folgenden in Abhängigkeit der Verspannungsrichtung vorgestellt werden.

##### Epitaktische Zugspannung durch GSO und DSO Substrate

In Abbildung 4.27 ist die Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands  $MR(\mu_0 H)$  für unter epitaktischer Zugspannung stehender



**Abb. 4.27.:** Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands für  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten unter epitaktischer Zugspannung auf  $\text{GdScO}_3$  (a) und  $\text{DyScO}_3$  (b) inklusive Anpassungen (blaue Linien) nach Gleichung (4.9).

(c–d) Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter.

$\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  Substraten gezeigt. Wegen des großen magnetischen Moments des Dysprosiums im  $\text{DyScO}_3$  Substrat und dem daran geknüpften großen magnetischen Drehmoment im externen Feld war es trotz Fixierung der Probe nicht möglich den Magnetowiderstand oberhalb von  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  zu bestimmen, da die Probe während der Messung zerstört wurde. Das in Abschnitt 4.6.1 aufgesetzte Modell kann die Messdaten der Proben auf beiden Substraten sehr gut beschreiben, wohingegen eine Anpassung mittels ordinären Magnetowiderstand  $MR \sim H^2$  [173] (siehe Abbildung 4.27 (b)) die experimentellen Ergebnisse nicht gut reproduzieren kann.

Nach [65] sollte das Spin–Bahn–Wechselwirkungsstreuungsfeld  $H_{\text{so}}$  temperaturunabhängig sein und das inelastische Streufeld  $H_{\phi}$  einem Potenzgesetz der Form  $H_{\phi} \sim T^p$  folgen. Abhängig vom Streumechanismus liegt  $p$  dabei zwischen 1 und 4 [65]. Beides konnte bei der Probe auf  $\text{GdScO}_3$  so



beobachtet werden (siehe Abbildung 4.27 (c)), wobei sich der Temperaturexponent zu  $p \sim 1$  ergibt.

Ebenfalls steigt das im AMR-Anteil von Gleichung (4.9) verwendete Sättigungsfeld  $H_s$  mit der Temperatur  $T$  an (siehe Abbildung 4.27 (d)). Dieser Anstieg ist in Bezug auf die Molekularfeldnäherung (siehe [44]) zu erwarten, da das Argument  $y \sim H_s/T$  der innerhalb dieser Näherung auftretenden Brillouin Funktion  $B_J(y)$  konstant bleiben muss um die Sättigungsmagnetisierung zu erhalten. Die ermittelten Sättigungsfelder liegen weit oberhalb der mittels MPMS und PPMS erreichbaren Felder, so dass kein direkter experimenteller Nachweis der Sättigung möglich ist.<sup>18</sup> Der Vorfaktor  $a^{\text{ip}}$  des AMR-Anteils ist in guter Übereinstimmung mit dem Modell negativ<sup>19</sup> und nimmt erwartungsgemäß mit der Temperatur betragsmäßig ab, wenn auch nur sehr schwach.

### Epitaktische Druckpannung durch NGO, LSAT und STO Substrate

Für den Fall epitaktischer Druckpannung durch  $\text{NdGaO}_3$ , LSAT oder  $\text{SrTiO}_3$  Substrate und die daran geknüpfte out-of-plane Spinorientierung (siehe Abschnitt 4.3.2) wurden im vorherigen Abschnitt 4.6.1 für die unterschiedlichen Szenarien zwei Modelle zur Beschreibung der Feldabhängigkeit des Magnetowiderstands entwickelt und vorgestellt. Im Folgenden sollen die Messdaten zu den  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf diesen Substraten zunächst mittels beider Modelle separat analysiert werden, um abschließend basierend auf den Anpassungsparametern argumentativ eines der Modelle als das wahrscheinlichere Szenario auszuwählen.

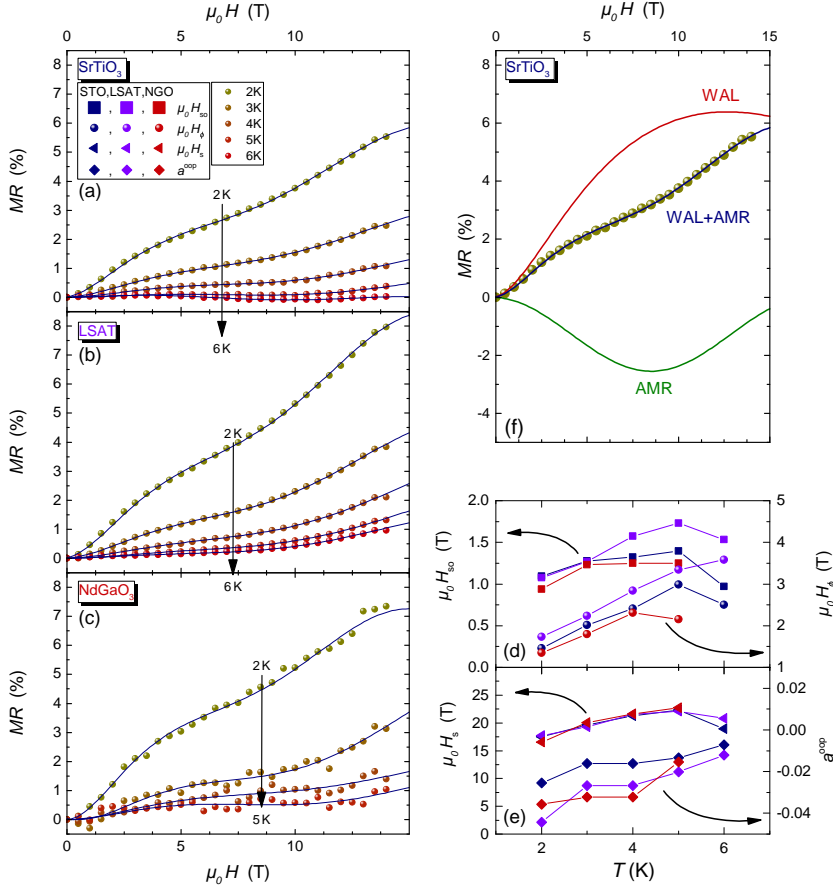
### Szenario I – Zwei quasi unabhängige ferromagnetische Untergitter

Die innerhalb dieses Modells analysierten Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 gezeigt und können mit dem Modell gut beschrieben werden. Anders als bei den unter epitaktischer Zugspannung stehenden Proben ist das Spin-Bahn-Wechselwirkungsfeld  $H_{\text{so}}$  aber nicht temperaturun-

<sup>18</sup>Die fremdphasenbereinigte feldabhängige Magnetisierungskurve eines  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschicht auf  $(111)_c$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  zeigt bei  $T = 1.8 \text{ K}$  (siehe Abbildung 4.16) bis  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  keine Anzeichen einer Sättigung.

<sup>19</sup>Wegen des maximalen (minimalen) Widerstands für  $\vec{m} \parallel \vec{j}$  ( $\vec{m} \perp \vec{j}$ ) wird in dem Modell für epitaktische Zugspannung (Spin-Konfiguration bei  $\mu_0 H = 0 \text{ Oe}$  ist in-plane und damit parallel zu  $\vec{j}$ ) ein negativer Magnetowiderstand erwartet (siehe Abschnitt 2.3.1 und 4.6.1).

abhängig, sondern folgt, wie das inelastische Streufeld  $H_\phi$  auch, in erster Näherung einem linearen Trend  $H_{\text{so}} \sim T$  (siehe Abbildung 4.28 (d)). Weiterhin ist auffällig, dass die angepassten Werte für das Spin–Bahn–Wechselwirkungsstrefeld  $H_{\text{so}}$  innerhalb dieses Modells bereits bei tiefs-



**Abb. 4.28.:** Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands für  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilme unter epitaktischer Druckspannung auf  $\text{SrTiO}_3$  (a), LSAT (b) und  $\text{NdGaO}_3$  (c) inklusive Anpassungen (blaue Linien) nach Gleichung (4.16) – Szenario 1.

(d–e) Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter.

(f) Darstellung der Teilbeiträge (WAL und AMR-Effekt) zum Magnetowiderstand der Probe auf  $\text{SrTiO}_3$  bei  $T = 2\text{ K}$ .

ten Temperaturen etwa doppelt so groß sind wie im Fall epitaktischer Zugspannung (siehe Abbildung 4.27 (c)). Da die Grundlage für das Spin-Bahn-Wechselwirkungsfeld  $H_{\text{so}}$  in der nicht vorhandenen hundertprozentigen B-Platzordnung des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  liegt und da keine Verbesserung oder Verschlechterung der Ordnung mit Inversion der Spannungsrichtung erwartet wird, ist diese Erhöhung von  $H_{\text{so}}$  gegenüber den Proben auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  unerwartet.

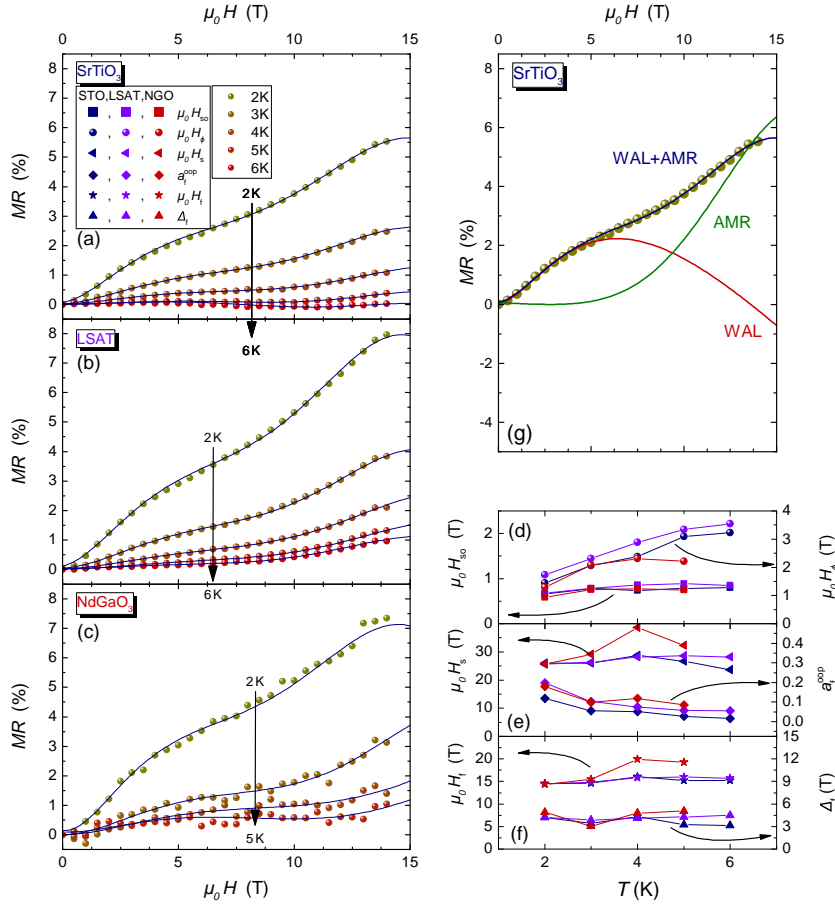
Ebenfalls unerwartet ist das negative Vorzeichen des Vorfaktors  $a^{\text{op}}$  des AMR-Anteils, da gemäß Gleichung (4.14)

$$a^{\text{op}} = -\frac{a^{\text{ip}}}{2} \quad (4.20)$$

gilt und somit basierend auf den Ergebnissen der unter epitaktischer Zugspannung stehenden Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  (siehe Abbildung 4.27 (d)) ein positiver Wert für  $a^{\text{op}}$  erwartet wurde. Die betragsmäßige Reduktion des Vorfaktors  $a^{\text{op}}$  und der Anstieg des Sättigungsfeldes  $H_{\text{s}}$  mit der Temperatur sind aber in guter Übereinstimmung mit dem Modell.

## Szenario II – Aufgeweichter Spin-Flip/Flop Übergang

Abbildung 4.29 zeigt eine Analyse der Messergebnisse im Rahmen des Spin-Flip/Flop Szenarios mit aufgeweichtem Spin-Flip-Feld  $H_{\text{f}}$  gemäß Gleichung (4.19) des vorherigen Abschnitts 4.6.1. Wegen der in [44] genannten Abhängigkeit des Spin-Flip-Feldes von der magnetischen Anisotropie, die wiederum selbst an die kristalline Umgebung gekoppelt ist, ist eine Aufweichung des Spin-Flip-Feldes gerechtfertigt, da in Abschnitt 4.2.2 dieser Arbeit innerhalb der Diskussion der TEM Ergebnisse (siehe Abbildungen 4.11, 4.12 und 4.13 (a)) gezeigt wurde, dass es unterschiedliche Bereiche mit guter und schlechter B-Platzordnung innerhalb des Dünnschichtfilms gibt. Somit ist ähnlich zu den in  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  beobachteten Antiphasenbereichen [25] von einer Multidomänenstruktur mit unterschiedlichen magnetischen Anisotropiebeiträgen auszugehen, womit sich eine Verteilung der Spin-Flip-Felder der verschiedenen Domänen einstellt und somit das ehemals scharfe Spin-Flip-Feld  $H_{\text{f}}$  aufweicht. Wie im ersten Szenario auch können die Messdaten unter diesen Annahmen in guter Übereinstimmung mit dem Modell beschrieben werden.



**Abb. 4.29.:** Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands für Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub> Dünnschichten unter epitaktischer Druckspannung auf SrTiO<sub>3</sub> (a), LSAT (b) und NdGaO<sub>3</sub> (c) inklusive Anpassungen (blaue Linien) nach Gleichung (4.19) – Szenario 2.

(d–f) Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter.  
 $\theta_f \approx 90^\circ$  in allen Anpassungen.

(g) Darstellung der Teilbeiträge (WAL und AMR-Effekt) zum Magnetowiderstand der Probe auf SrTiO<sub>3</sub> bei  $T = 2$  K.

Anders als in Szenario I sind die angepassten Spin–Bahn–Wechselwirkungsstreufelder  $H_{\text{so}}$  nahezu unabhängig von der Temperatur und dem verwendeten Substrat (siehe Abbildung 4.29 (d)) und sind in ihrer Größe vergleichbar mit den Werten der Dünnfilme auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  (siehe Abbildung 4.27 (c)). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der bereits getroffenen Aussage, dass das Spin–Bahn–Wechselwirkungsfeld im wesentlichen vom Grad der B–Platzordnung abhängt und diese durch die Verspannung kaum bis gar nicht geändert wird. Weiterhin folgen auch im Fall der epitaktischen Druckspannung die angepassten inelastischen Streufelder  $H_\phi$  der Dünnfilme auf den unterschiedlichen Substraten einem Potenzgesetz der Form  $H_\phi \sim T$  und nicht nur die Potenz  $p \sim 1$  ist gleich, sondern auch die Größenordnung der ermittelten inelastischen Streufelder  $H_\phi \sim T$ , so dass die Aussage:

„Die Anti-Lokalisierungseffekte in  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnfilmen sind maßgeblich durch den Grad der B–Platzordnung verursacht und dieser ist in erster Näherung unabhängig von der epitaktischen Verspannung.“

bekräftigt wird.

Ebenfalls anders als in Szenario I sind Größe und Vorzeichen des Vorfaktors  $a_f^{\text{oop}}$  des AMR–Anteils, der wegen Gleichung (4.17) betragsmäßig etwa gleich groß wie im Fall epitaktischer Zugspannung aber mit invertierten Vorzeichen sein sollte. Die Vorzeicheninversion gegenüber den Dünnfilmen auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  (siehe Abbildung 4.27 (d) und 4.29 (e)) konnte zwar über den gesamten Temperaturbereich beobachtet werden, jedoch ist die Temperaturentwicklung des Vorfaktors  $a_f^{\text{oop}}$  unterschiedlich zu dem der unter epitaktischer Zugspannung stehenden  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnfilme, so dass  $a_f^{\text{oop}} \approx -a^{\text{ip}}$  nur für  $T = 2 \text{ K}$  ungefähr erfüllt ist.

Die aus den Anpassungen gewonnenen Sättigungsfelder  $H_s$  steigen erwartungsgemäß mit der Temperatur leicht an und sind in der selben Größenordnung wie bei den Dünnfilmen auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  (siehe Abbildung 4.27 (d) und 4.29 (e)). Das Spin–Flip–Feld  $H_f$  und dessen Aufweichung  $\Delta_f$  sind hingegen nahezu unabhängig von der Temperatur, was dadurch erklärt werden kann, dass beide Größen vorallem von der Verteilungen der magnetischen Anisotropiebeiträge innerhalb der Probe abhängen, die wiederum an den lokalen Grad der B–Platzordnung und die

daran geknüpfte Multidomänenstruktur innerhalb der Probe gekoppelt sind. Da diese Faktoren nur durch die kristalline Struktur und die kristalline Umgebung beeinflusst werden, diese aber temperaturunabhängig sind, wird dies auch für das Spin-Flip-Feld  $H_f$  und dessen Aufweichung  $\Delta_f$  erwartet.

### **Gegenüberstellung der beiden Szenarien I und II**

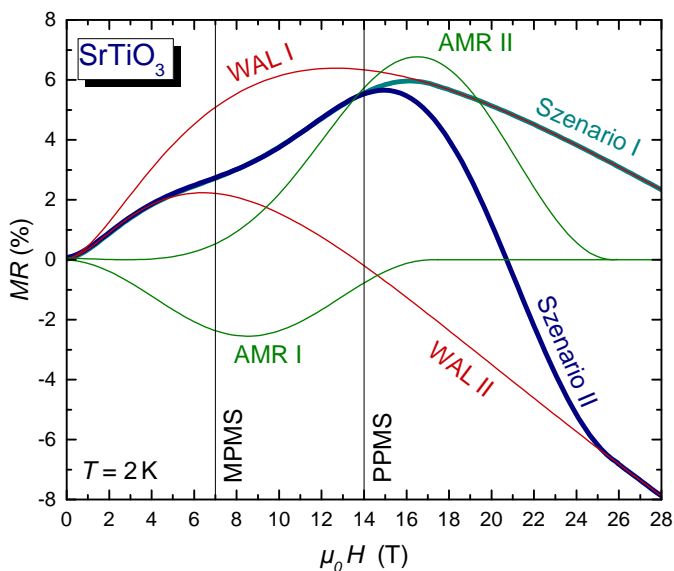
Beide der in Abschnitt 4.6.1 für die Proben mit in out-of-plane Richtung liegender magnetisch leichter Achse beschriebenen Szenarien können in guter Übereinstimmung an die aufgenommenen Messdaten angepasst werden, so dass die Auswahl des wahrscheinlicheren Szenarios der beiden auf Basis der gewonnenen Anpassungsparameter geschehen muss.

Einen weiteren, aber eher untergeordneten Punkt kann die Zahl der Anpassungsparametern sein, die im zweiten Szenario gegenüber dem ersten um drei Parameter ( $H_f$ ,  $\Delta_f$  und  $\theta_f$ ) höher ist und somit die Anpassung an sich vereinfacht. Aber, wie ebenfalls im Abschnitt 4.6.1 diskutiert wurde, ist im zweiten Szenario für sehr kleine externe magnetische Felder  $\mu_0 H \ll \mu_0 H_f$  der Magnetowiderstand durch den schwachen Anti-Lokalisierungsbeitrag dominiert (siehe Abbildung 4.29 (g)), so dass das inelastische Streufeld  $H_\phi$  und das Spin-Bahn-Wechselwirkungsstrefeld  $H_{so}$  durch Anpassung der WAL Funktion (Gleichung (2.20)) innerhalb dieses kleinen Bereiches um Null zunächst bestimmt werden kann. Die sich anschließende Anpassung im gesamten Feldbereich kann dann mit fixierten  $H_\phi$  und  $H_{so}$  durchgeführt werden, so dass effektiv in Szenario II nur ein Parameter mehr zu Verfügung steht.

Da die B-Platzordnung in  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten in erster Näherung unabhängig von der epitaktischen Verspannung ist (siehe Abschnitt 4.2.2), die Stärke und Art der Anti-Lokalisierungseffekte aber maßgeblich durch den Grad der B-Platzunordnung (siehe Abschnitt 2.3.2) modifiziert wird, bekräftigen die Anpassungsparameter des WAL-Anteils des Magnetowiderstands Szenario II, da sowohl die Temperaturentwicklung als auch die absolute Größe des inelastischen Streufelds  $H_\phi$  und des Spin-Bahn-Wechselwirkungsstrefelds  $H_{so}$  innerhalb dieses Szenarios besser die Ergebnisse der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  reproduziert (siehe Abbildung 4.27 (d), 4.28 (d) und 4.29 (e)).

Ebenfalls für das zweite Szenario sprechen die Anpassungsparameter des AMR-Anteils des Magnetowiderstands, bei denen der Vorfaktor  $a^{\text{oop}}$  im Fall des aufgeweichten Spin-Flip/Flop Übergangs gegenüber den Resultaten der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$  und  $\text{DyScO}_3$  das invertierte Vorzeichen aufweist und damit mehr dem Modell (siehe Gleichung (4.14) und (4.17)) entspricht.

Alle Faktoren sprechen daher für das zweite Szenario, dem aufgeweichten Spin-Flip Übergang, jedoch können im zur Verfügung stehenden Feldbereich bis  $\mu_0 H = 14 \text{ T}$  die beiden Szenarien (siehe Abbildung 4.30) anhand der beobachteten Magnetotransportdaten nicht voneinander getrennt werden. In Abbildung 4.30 wird aber auch deutlich, dass oberhalb des Sättigungsfeldes  $H_s$  von Szenario I beziehungsweise oberhalb des Spin-Flip-Feldes  $H_f$  von Szenario II die beiden Szenarien unterschiedliche Feldabhängigkeiten zeigen und so Magnetotransportmessungen bis etwa  $\mu_0 H \sim 22 \text{ T}$  genügen würden, um eine Differenzierung zwischen den beiden Szenarien zu ermöglichen.



**Abb. 4.30.:** Feldabhängigkeit des transversalen Magnetowiderstands (inklusive Teilbeiträge) des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichtfilms unter epitaktischer Druckspannung auf  $\text{SrTiO}_3$  innerhalb der beiden Szenarien bei  $T = 2 \text{ K}$ . Die beiden Linien (MPMS und PPMS) zeigen die maximalen magnetischen Felder der verwendeten Messgeräte.





# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Die im vorherigen Kapitel 4 präsentierten experimentellen Erkenntnisse dieser Arbeit sollen abschließend in diesem Kapitel zusammengefasst werden, bevor basierend auf den noch nicht eindeutig geklärten Fragestellungen (Spin-Flip/Flop Übergang oder nicht) weitere Möglichkeiten zur Verifikation eines der beiden Szenarien diskutiert werden sollen. Von der Zusammenfassung ausgehend wird ein wissenschaftlicher Ausblick weitere Untersuchungen motivieren, beispielsweise die Möglichkeit der *in-situ* Manipulation der magnetisch leichten Achse durch piezoelektrische Substrate, und diese Arbeit damit beenden.

### Verspannungseffekte in $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Motiviert wurden die Untersuchungen durch den vom  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  eingenommenen Prototypstatus innerhalb der Klasse der auf  $\text{SrIrO}_3$  basierenden Doppelperowskite. Durch die natürlich B-Platzordnung im  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  ist die Probenpräparation leicht mittels MAD Technik möglich und die Verknüpfung der magnetischen Eigenschaften der  $3d$  Elemente, in diesem Fall des Co's, mit den faszinierenden Eigenschaften des  $\text{SrIrO}_3$  ließ in Verknüpfung mit epitaktischen Verspannungen neuartige Physik erwarten.

Da in der Literatur bisher keine Erfahrungen zum Wachstum von  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten bekannt waren, wurde innerhalb dieser Arbeit zunächst die Wachstumsparameter auf  $(111)_c$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$  optimiert. Neben einem minimalen Verspannungseffekt ( $f_{\text{STO}} \sim 0.05\%$ )

ist diese Wachstumsrichtung optimal zur ersten Charakterisierung der Dünnschichten, da die durch die B-Platzordnung induzierte Überstruktur aus alternierenden Co- und Ir-Lagen sich parallel zur Substratoberfläche ausbildet und so die gezeigten Röntgen- und TEM-Analysen erleichtert.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde auf  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Substraten eine Verspannungsserie mit kompressiven und tensilen epitaktischen Spannungen synthetisiert und charakterisiert. Analysen der out-of-plane Gitterkonstanten verschiedenst dicker  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $\text{GdScO}_3$ , dem Substrat mit betragsmäßig maximaler Gitterfehlpassung, zeigten, dass der voll verspannte Zustand nur bis etwa  $d \sim 50 \text{ nm}$  erhalten bleibt, so dass die Proben der Verspannungsreihe mit Schichtdicken von maximal  $d_{\text{max}} \sim 20 \text{ nm}$  hergestellt wurden, um einen voll verspannten Zustand zu garantieren. Reziproke Raumkarten um den (pseudo) kubischen  $(013)_{\text{pc}}$  Reflex des jeweiligen Substrates bestätigten in Kombination mit TEM-Aufnahmen in  $[100]_{\text{pc}}$  Richtung den voll verspannten Status der im folgenden untersuchten Proben.

Da in voll verspannten Dünnschichten neben der messbaren out-of-plane Gitterkonstante die in-plane Gitterkonstante bekannt ist, konnte das daraus ermittelte pseudo kubische Einheitszellenvolumen zur Ermittlung der Poissonzahl  $\nu$  genutzt werden. Diese Materialkonstante koppelt im Rahmen einer linearen Elastizitätstheorie die Volumenänderung eines Körpers an seine uniachsale Verlängerung und ist mit  $\nu = 0.407(8)$  im Rahmen typischer anderer (Doppel-)Perowskite.

Die Änderung des pseudo kubische Einheitszellenvolumen konnte indirekt ebenfalls in einer systematischen Verschiebung der innerhalb polarisationsabhängiger Ramanspektroskopie beobachteten Breathingmode des Doppelperowskites nachgewiesen werden. Die  $A_g$  Symmetrie dieser charakteristischen Mode beziehungsweise im Fall des Dünnschicht auf  $\text{SrTiO}_3$  das Röntgendiffraktogramm in gekippter Geometrie bestätigt in Kombination mit den gezeigten TEM-Aufnahmen in  $[110]_{\text{pc}}$  Richtung die partielle B-Platzordnung.

Die im Bulkmaterial beobachtete antiferromagnetische Ordnung des Cobaltuntergitters [1] konnte mittels Magnetometrie Messungen in  $\sim 250 \text{ nm}$  dicken  $(111)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten ebenfalls beobachtet werden, jedoch ist die Ordnungstemperatur des verspannten

Dünnschichten mit  $T_{N2} = 43(10)$  K gegenüber dem Bulkmaterial reduziert. Eine Abschätzung zeigte, dass das Signal der Proben der Verspannungsreihe gegenüber dem Signal des jeweiligen Substratmaterials für Magnetometrie Messungen zu klein sein würde, so dass anstelle dessen polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS-LD) an der Co-Kante durchgeführt wurden. In Kombination mit einem Cluster Modell (Co in  $O_h$  beziehungsweise  $D_{4h}$  Symmetrie von O koordiniert) konnten so Informationen über den magnetischen Ordnungstyp (C-Typ/A-Typ) gewonnen werden. Es zeigte sich, dass die magnetisch leichte Achse im Fall kompressiver Druckspannung in out-of-plane Richtung orientiert ist (C-Typ) und unter tensiler Zugspannung in in-plane Richtung wechselt (A-Typ).

Über harte Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HAXPES) am Spring-8 wurde der Verspannungseinfluss auf das Valenzband des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  untersucht. Im Rahmen der Auflösung wurden keine signifikanten verspannungsinduzierten Änderungen beobachtet, jedoch zeigte sich in allen Proben eine Restintensität direkt an der Fermikante, die zur Interpretation der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands wichtig ist.

Oberhalb von  $T \geq 250$  K konnte dieses, unabhängig von der Substratorientierung und -wahl, mit einem simplen thermisch aktivierten Transportverhalten beschrieben werden, wobei die ermittelte Bandlücke mit  $E_G \sim 10 - 30$  meV deutlich unterhalb der spektroskopischen Bandlücke von  $\Delta E \sim 250$  meV liegt und somit der elektrische Transport durch die in den HAXPES Messungen sichtbaren Restzustände direkt an der Fermikante vermittelt wird. Unterhalb von  $T \leq 250$  K wurde ein Crossover zu einem von Mott für ungeordnete Systeme [166] eingeführtes 3D variable-range hopping Szenario beobachtet, dass das Widerstandsverhalten für  $T \leq 70$  K bis zum Auftreten einer Anomalie beziehungsweise Abweichung bei etwa  $T \sim 10 - 20$  K sehr gut beschreibt. Das Auftreten dieser Anomalie/Abweichung wurde zum einen mit dem Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung in Verbindung gebracht und zum anderen im Rahmen der Widerstandskorrektur durch schwache Anti-Lokalisierung analysiert. Weiterhin wurde in diesem Zusammenhang auch die Luftempfindlichkeit des  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  gezeigt und diskutiert. Hierfür wurden Trans-

portmessungen von Dünnschichten mit und ohne  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschicht auf  $(111)_c$  orientiertem  $\text{SrTiO}_3$ , also unter minimaler epitaktischer Verspannung, durchgeführt und mit den Literaturdaten des Bulks verglichen. Im Fall der mittels  $\text{SrTiO}_3$  vor Luft geschützten Probe ergibt sich die bessere Übereinstimmung mit dem Bulk, so dass sämtliche weiterführenden Analysen dieser Arbeit nur noch an Proben stattfanden, die durch  $\text{SrTiO}_3$  Schutzschichten vor Luft geschützt sind.

Unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur wurde der transversale Magnetowiderstand im externen Feld senkrecht zur Filmebene bis zu Feldern von  $\mu_0 H = 14 \text{ T}$  aufgenommen. Ein Modell bestehend aus dem durch die antiferromagnetische Co Ordnung induzierten anisotropen Magnetowiderstand und der schwachen Anti-Lokalisierung konnte je nach magnetischen Ordnungstyp (C-Typ/A-Typ) aufgesetzt und an die Messdaten angepasst werden.

Im Fall der magnetischen A-Typ Ordnung ist die Reaktion des antiferromagnetischen Co Gitters auf ein externes magnetisches Feld senkrecht zur in-plane Magnetisierungsrichtung der beiden Untergitter klar und die induzierte Magnetisierungsrotation in out-of-plane Richtung führt über den wesentlich dominanteren AMR-Beitrag zu einer netto Widerstandsreduktion und damit zu dem beobachteten negativen Magnetowiderstand  $MR$ .

Für die magnetisch im C-Typ geordneten Proben wurden abhängig von der antiferromagnetischen Kopplung der beiden ferromagnetischen Untergitter zwei Modelle zur Beschreibung des Magnetowiderstands aufgesetzt. Im ersten Szenario wird von schwacher antiferromagnetischer Kopplung ausgegangen, so dass das externe magnetische Feld lediglich das antiparallel stehende Untergitter manipuliert und in Feldrichtung dreht. Im zweiten Szenario wird das klassische Spin-Flip/Flop Szenario [44] zugrunde gelegt und die möglichen anisotropen Spin-Flip-Felder durch eine aufgeweichte Stufenfunktion ähnlich zur Fermifunktion beschrieben. Beide Szenarien können bis zu den gemessenen maximalen Feldern von  $\mu_0 H = 14 \text{ T}$  nahezu deckungsgleich an die aufgezeichneten Messwerte der Proben angepasst werden, wobei natürlich die WAL- und AMR-Anpassungsparameter deutlich zwischen den beiden Szenarien variieren. Anhand des Vergleichs dieser Anpassungsparameter mit den

Parametern, die für die Proben mit magnetischer Ordnung vom A-Typ gewonnen wurden, ist das Spin-Flip/Flop Szenario das wahrscheinlichere der beiden Szenarien. Anhand der in dieser Arbeit gewonnen Messdaten ist eine saubere Trennung aber nicht möglich, weswegen im Folgenden Verifikationsmöglichkeiten für den Spin-Flip/Flop Übergang diskutiert werden sollen.

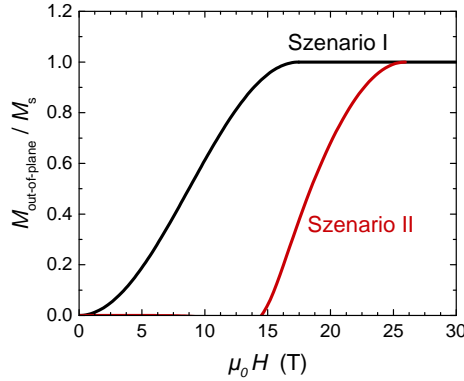
### **Verifikationsmöglichkeiten für den Spin-Flip/Flop Übergang**

Wie bereits am Ende von Abschnitt 4.6.2 diskutiert wurde, könnten bereits Messungen des transversalen Magnetowiderstands bis zu externen magnetischen Feldern von etwa  $\mu_0 H \sim 22 \text{ T}$  sauber zwischen den beiden Szenarien trennen, da im Spin-Flip/Flop Fall der Magnetowiderstand oberhalb des Spin-Flip-Feldes schneller abfällt als im Fall der zwei quasi unabhängigen ferromagnetischen Untergitter (siehe Abbildung 4.30) und so eine signifikante Differenz zwischen den beiden Szenarien entsteht. Dieser Nachweis des Spin-Flip/Flop Übergangs ist aber wiederum nur indirekter Natur und es empfehlen sich Messmethoden, die direkt den Spin-Flip/Flop nachweisen können ohne gleichzeitig durch die schwache Anti-Lokalisierung beeinflusst zu werden.

Eine Möglichkeit hierfür wäre den Spin-Flip/Flop Übergang direkt über seine magnetische Signatur zu verifizieren. Abbildung 5.1 zeigt dafür beispielhaft die Feldabhängigkeit der out-of-plane Magnetisierung  $M_{\text{oop}}$ . Deutlich zu erkennen ist, dass im Fall des Spin-Flip/Flop Übergangs bis kurz unterhalb des Spin-Flip-Feldes keine signifikante out-of-plane Magnetisierung detektierbar ist, wohingegen im Szenario mit zwei quasi unabhängigen ferromagnetischen Untergittern bereits bei der Hälfte des Sättigungsfeldes  $\mu_0 H_s/2 \sim 10 \text{ T}$  die Hälfte der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  erreicht ist. Problematisch hierbei ist, wie in Abschnitt 4.3 diskutiert wurde, das geringe Probensignal gegenüber dem Substratsignal, die eine Messung mittels Magnetometrie im MPMS unmöglich machen.<sup>1</sup> Alterna-

---

<sup>1</sup>Zu dem Signalfaktor kommt noch ein geometrischer Faktor hinzu, der es nötig machen würde die Proben auf Substraten mit nur  $\sim 3 \times 3 \text{ mm}^2$  Fläche zu wachsen, da nur dann ein Einbau der Probe in senkrechter Geometrie ( $\vec{H}$  parallel out-of-plane) inklusive vorheriger Hintergrundmessung möglich ist. Neben einer weiteren (absoluten) Reduktion des Probensignals würden sich in diesem Fall aber auch die thermodynamischen Wachstumsparameter ändern, so dass eine Vergleichbarkeit nicht mehr zwangsläufig gegeben wäre.



**Abb. 5.1.:** Visualisierung der Feldabhängigkeit der out-of-plane Magnetisierung im Fall kompressiver Druckspannung auf Basis der beiden in Abschnitt 4.6.1 aufgesetzten Szenarien:

I: Quasi unabhängige FM Untergitter

II: Spin-Flip/Flop Übergang

tiv würde sich daher der magnetooptische Kerr-Effekte (MOKE) anbieten, bei dem die Magnetisierung oberflächensensitiv mittels Analyse der Kerr-Drehung von linear polarisiertem Laserlicht ermittelt wird [174]. Problematisch hierbei sind wie in den anderen Fällen auch die relativ extremen Bedingungen von  $\mu_0 H \sim 15 - 20$  T und  $T \sim 2$  K, die zur sauberen Trennung der beiden Szenarien benötigt werden.

### Ausblick zu $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Eine weitere Möglichkeit zur Trennung der beiden Szenarien und zur detaillierteren Untersuchung der Verspannungsabhängigkeit der physikalischen und magnetischen Eigenschaften kann durch die Verwendung von piezoelektrischen Substraten erreicht werden. Beispielsweise zeigte die Gruppe um O. Bilani-Zeneli *et al.*, dass die out-of-plane Gitterkonstante von dünnen ( $\sim 30$  nm), glatten ( $\text{rms}^2 < 0.2$  nm) und epitaktisch aufgewachsenen Pufferschichten von  $\text{SrTiO}_3$  auf piezoelektrischen  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$  (PMN-PT) Substraten durch das Anlegen einer Gate Spannung von 500 V ( $E = 17 \text{ kV/cm}$ ) um  $\delta c = 0.13\%$  ( $a_{\text{oop}} = 3.891 \text{ \AA} \rightarrow 3.896 \text{ \AA}$ ) geändert werden kann [175]. Die hieran gekoppelte Änderung der in-plane Gitterkonstante des  $\text{SrTiO}_3$  kann über die in [175] genannte Poissonzahl  $\nu_{\text{STO}} \approx 0.232$  berechnet wer-

<sup>2</sup>Abkürzung aus dem Englischen: Quadratische Rauheit

den ( $a_{\text{ip}} = 3.928 \text{ \AA} \rightarrow 3.920 \text{ \AA}$ ), reicht für einen Übergang von tensiler Zugspannung zu kompressiver Druckspannung aber noch nicht aus. Basierend auf den in [176] gezeigten Daten kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die lineare Antwort  $\delta c \propto E_{\text{Gate}}$  des STO/PMN-PT Sandwiches über einen weiteren, bis zu einer Größenordnung in  $E_{\text{Gate}}$  größeren Bereich gültig ist und somit den Übergang in der Verspannungsrichtung induzieren kann.

Unter der Annahme, dass der Beitrag der schwachen Anti-Lokalisierung zum Magnetowiderstand quasi unabhängig von der epitaktischen Verspannung ist, ermöglicht eine Heterostruktur STO/SCIO/STO/PMN-PT damit den WAL-Anteil über den tensilen Spannungsfall ( $E_{\text{Gate}} = 0$ ) zu ermitteln. Dieser kann dann in den Magnetotransportmessung der mittels Gate Spannung induzierten anderen (out-of-plane) Spin Konfiguration genutzt werden, um den „reinen“ AMR-Anteil und damit das eintretende Szenario zu bestimmen. Hierbei sollte der Einfluss der Gate Spannung auf die physikalischen Eigenschaften des Systems jedoch nicht vernachlässigt werden, da beispielsweise in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  Dünnschichten die Supraleitung des zweidimensionalen Elektronengases bereits durch eine moderate negative Gate Spannung unterdrückt wird [177]. Der Analyse des AMR-Anteils mittels piezoelektrischen Substraten muss daher eine Untersuchung des Einflusses von höheren Gate Spannung in beiden Verspannungsfällen vorausgehen.

### Ausblick zu $\text{Sr}_2\text{TlIrO}_6$

Mit Blick auf die Vorhersagen eines starken topologischen Isolators in Iridium basierten, lagenweise geordneten Doppelperowskiten durch die Gruppe um Hae-Young Kee [16] sind künstlich oder natürlich geordnete Doppelperowskite mit  $\text{Ir}^{4+}$  Ionen ebenfalls von großen wissenschaftlichen Interesse. Mögliche Kandidaten hierfür sind neben Verbindungen mit  $T^{(1)} = \text{Ru}$  und  $\text{Rh}$ , bei denen das zweite B-Platz Ion eine ähnliche elektronisch Struktur wie das  $\text{Ir}^{4+}$  aufweist, aber auch die exotischeren Verbindungen mit  $T^{(2)} = \text{Ce}$  und  $\text{Pr}$ , bei denen wegen der großen Differenz der B-Platz Ionenradii  $\Delta r_{\text{B}}(T^{(2)}) > 0.17 \text{ \AA} > \Delta r_{\text{B}}(T^{(1)})$  im Gegensatz zu den  $T^{(1)}$ -Verbindungen natürliche B-Platzordnung erwartet

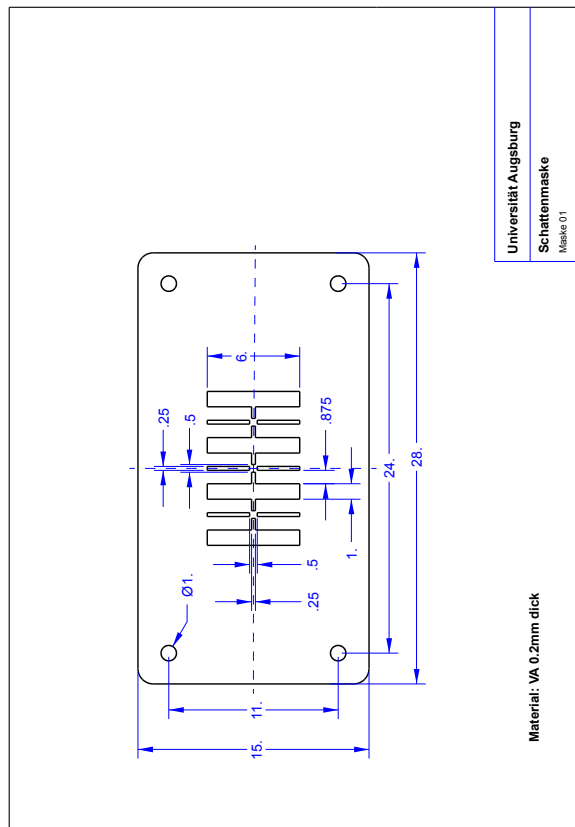
wird (siehe Tabelle 2.1). Bis auf  $\text{Sr}_2\text{CeIrO}_6$ , das einen antiferromagnetisch isolierenden Grundzustand mit  $\text{Ir}^{4+}$  zeigt [178] und somit in Richtung topologischer Isolator uninteressant ist, konnten oder wurden die oben genannten Verbindungen bisher noch nicht synthetisiert [27]. Die in dieser Arbeit genutzte Synthesetechnik bietet jedoch die Möglichkeit sämtliche der genannten Beispiolverbindungen herzustellen; wenn nötig künstlich per Atomlagenepitaxie (siehe Abschnitt 3.1.2).

Als aussichtsreichster Kandidat für topologische Effekte sei an dieser Stelle das System  $\text{Sr}_2\text{RuIrO}_6$  hervorgehoben, da kürzlich die Gruppe um Matsuno *et al.* in Bilagen aus  $\text{SrIrO}_3$  und  $\text{SrRuO}_3$  auf  $(001)_c$  orientierten  $\text{SrTiO}_3$  Substraten einen grenflächengetriebenen topologischen Halleffekt beobachten konnten [13].



# Anhang A

## Technische Zeichnungen



**Abb. A.1.:** Technische Zeichnung der Van der Pauw Schattenmaske.



# Anhang B

## XAS Spektren und Konfigurations- Interaktions-Cluster-Rechnungen

In Abbildung B.1 sind die experimentell bestimmten isotropen Co  $L_{2,3}$  XAS Spektren der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten  $\text{GdScO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , LSAT und  $\text{NdGaO}_3$  Substraten zusammen mit einem Referenzsignal eines  $\text{Co}^{2+}$  Standards gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass die untere Flanke der  $L_3$  Hauptlinie der  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten bei  $h\nu \sim 776.9 \text{ eV}$  durch  $\text{Co}^{2+}$  Verunreinigungen verursacht wird. Über das Intensitätenverhältnis dieser Flanke zur  $L_3$  Hauptlinie bei  $h\nu \sim 779.74 \text{ eV}$  kann das Maß der Verunreinigung abgeschätzt (10 % (GSO), 7 % (DSO), 9 % (STO), 6 % (LSAT) und 8 % (NGO)) und für die Konfigurations-Interaktions-Cluster-Rechnungen abgezogen werden. Hierbei wurden die isotropen XAS Spektren über die Beziehung

$$I_{\text{isotrop}} = I_{\text{out-of-plane}} + 2I_{\text{in-plane}} \quad (\text{B.1})$$

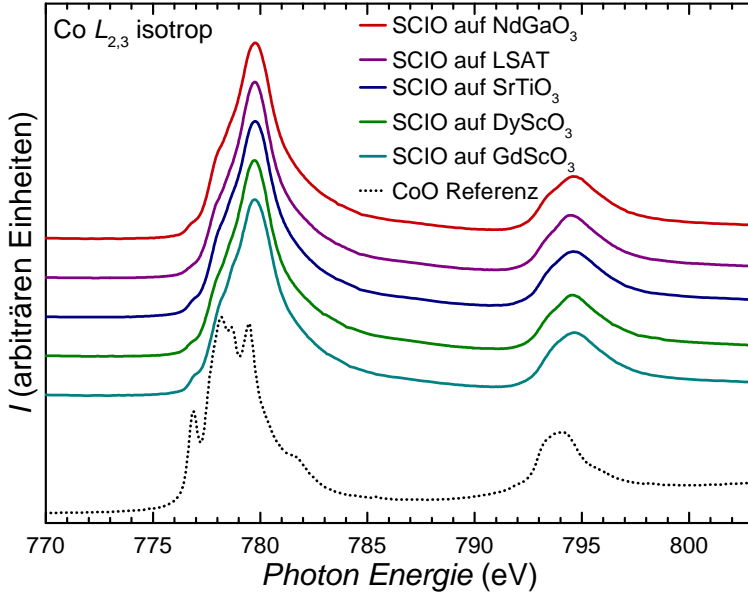
berechnet, wobei die out-of-plane Intensität  $I_{\text{out-of-plane}}$  aus der Beziehung

$$I_{\text{out-of-plane}} = \frac{I_{\text{out-of-plane}}(20^\circ) - I_{\text{in-plane}} \cos^2(70^\circ)}{\sin^2(70^\circ)} \quad (\text{B.2})$$

extrahiert wurde.  $I_{\text{in-plane}}$  ist dabei die mit polarisation in in-plane Richtung gemessene Intensität und  $I_{\text{out-of-plane}(20^\circ)}$  die mit polarisation in out-of-plane Richtung ( $20^\circ$  Einfallswinkel) gemessene Intensität der polarisationsabhängigen XAS Spektren.

Die resultierenden Spektren (siehe Abbildung 4.18 und B.2) spalten wegen der Co  $2p$  core-hole Spinbahnwechselwirkung in zwei Linien  $L_3$  ( $h\nu \approx 776\text{--}784$  eV) und  $L_2$  ( $h\nu \approx 793\text{--}797$  eV) auf, wobei die Linienform stark von der vorliegenden Multipletstruktur<sup>1</sup> abhängt. Da die Auswahlregeln für den Dipolübergang im Fall weicher Röntgenabsorptionsspektroskopie sehr sensitiv auf den vom initialen  $2p^6 3d^n$  Zustand ( $n = 6$  für  $\text{Co}^{3+}$ ) erreichbaren  $2p^5 3d^{n+1}$  Zustand sind [179–181], kann diese Technik zur Bestimmung der Symmetrie des initialen Zustands, insbesondere der Spin- und Orbitalen-Konfiguration, sowie der Valenz genutzt werden. Für die Simulation der XAS Spektren wurden  $\text{CoO}_6$  Cluster angenom-

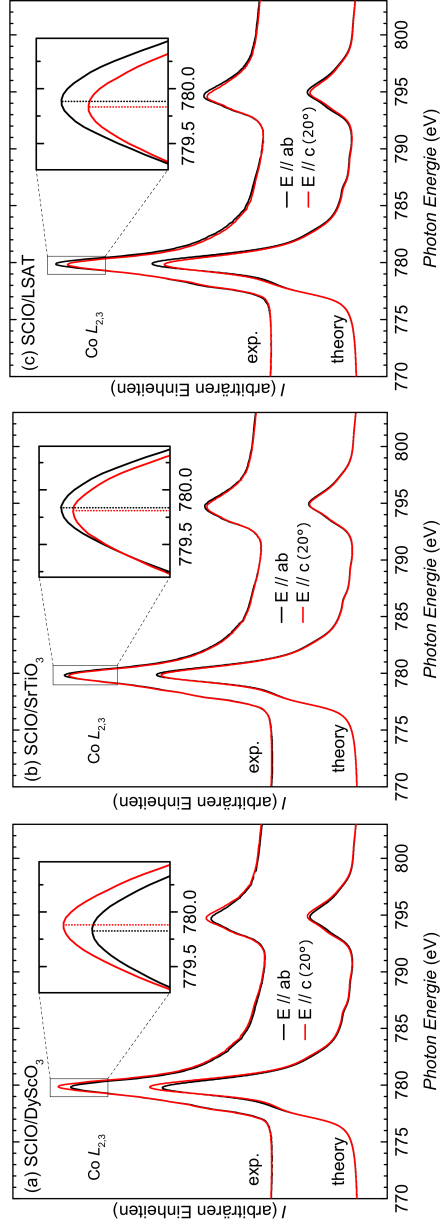
<sup>1</sup>Diese wird durch die Co  $3d\text{--}3d$  und  $2p\text{--}3d$  Coulombwechselwirkung, durch das lokale Kristallfeld und durch die Hybridisierung mit den umliegenden O  $2p$  Orbitalen definiert.



**Abb. B.1.:** Experimentell gemessene isotrope XAS Spektren ohne Abzug des  $\text{Co}^{2+}$  Fremdphasensignals.

men und Konfigurations-Interaktions-Cluster-Rechnungen [126, 182] mit dem XTLS 8.3 [182] Programm durchgeführt.

Hierbei wurden für die Multipoleentwicklungskoeffizienten der Coulombwechselwirkung 80 % der Hartree-Fock Werte der  $d-d$  und  $p-d$  Slaterintegrale und für die Monopolanteile ( $U_{dd}$ ,  $U_{cd}$ ) sowie für den O  $2p$ -Co  $3d$  Ladungstransfer typische Werte für  $\text{Co}^{3+}$  verwendet [179–181]. Das Co  $3d$  O  $2p$  Austauschintegral wurde für die verschiedenen Co-O Bindungslängen gemäß Harrisons Beschreibung berechnet. Die ionische Kristallfeldaufspaltung zwischen den  $t_{2g}$  und den  $e_g$  Niveaus wurde für alle  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnsfilme auf 0.5 eV fixiert. Durch die von der Gitterfehlpassung induzierten epitaktischen Verspannungen innerhalb der  $(001)_{\text{pc}}$  Ebene und die damit verbundene tetragonale Verzerrung spalten die entarteten  $e_g$  Niveaus in ein  $d_{z^2}$  und ein  $d_{x^2-y^2}$  Niveau mit Energiedifferenz  $\Delta e_g$  und die  $t_{2g}$  in ein Dublett ( $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ ) und ein Singlet  $d_{xy}$  mit Energiedifferenz  $\Delta t_{2g}$  auf (siehe Abschnitt 2.1.1). Durch Anpassung von  $\Delta e_g$  und  $\Delta t_{2g}$  konnten die experimentellen Spektren reproduziert werden (siehe Abbildung 4.18 und B.2), die Fitparameter sind in Tabelle 4.4 verzeichnet.



**Abb. B.2.:** XAS-LD-Signal an der Co-Kante von 20 nm dicken  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten auf unterschiedlichen  $(001)_{\text{pc}}$  orientierten Substraten ( $\text{DyScO}_3$  (a),  $\text{SrTiO}_3$  (b) und LSAT (c)).

*Insets:* Vergrößerung des XAS-LD-Signals um den Co- $L_3$  Übergang eines jeden Dünnschichtes.

# Literaturverzeichnis

1. N. Narayanan, D. Mikhailova, A. Senyshyn, D. M. Trots, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, H. Fuess, und H. Ehrenberg, *Temperature and composition dependence of crystal structures and magnetic and electronic properties of the double perovskites  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ )*, Phys. Rev. B, **82** (2):024403, 2010.
2. A. Kolchinskaya, P. Komissinskiy, M. Baghaie Yazdi, M. Vafaei, D. Mikhailova, N. Narayanan, H. Ehrenberg, F. Wilhelm, A. Rogalev, und L. Alff, *Magnetism and spin-orbit coupling in Ir-based double perovskites  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$* , Phys. Rev. B, **85** (22):224422, 2012.
3. P. Kayser, J. A. Alonso, F. J. Mompeán, M. Retuerto, M. Croft, A. Ignatov, und M. T. Fernández-Díaz, *Crystal and Magnetic Structure of  $\text{Sr}_2\text{B}(\text{IrO}_6)$  ( $\text{B} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{In}$ ) in the Framework of Multivalent Iridium Double Perovskite*, Eur. J. Inorg. Chem., **2015**:5027, 2015.
4. H. Kotegawa, H. Sugawara, und H. Tou, *Abrupt emergence of pressure-induced superconductivity of 34 K in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ : A resistivity study under pressure*, J. Phys. Soc. Jpn., **78** (1):013709, 2008.
5. T. Park, E. Park, H. Lee, T. Klimczuk, E. D. Bauer, F. Ronning, und

- J. D. Thompson, *Pressure-induced superconductivity in  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$* , J. Phys. Condens. Matter, **20** (32):322204, 2008.
6. T. Yamazaki, N. Takeshita, R. Kobayashi, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C.-H. Lee, H. Kito, A. Iyo, und H. Eisaki, *Appearance of pressure-induced superconductivity in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  under hydrostatic conditions and its extremely high sensitivity to uniaxial stress*, Phys. Rev. B, **81**:224511, 2010.
  7. C. Klingner, C. Krellner, M. Brando, C. Geibel, F. Steglich, D. V. Vyalikh, K. Kummer, S. Danzenbächer, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, T. Kinoshita, Y. Kato, und T. Muro, *Evolution of magnetism in  $\text{Yb}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$* , Phys. Rev. B, **83**:144405, 2011.
  8. Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, X. Y. Wang, B. Xu, B. R. Zhao, Y. Q. Guo, und J. L. Yang, *Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress*, Phys. Rev. Lett., **104**:017003, 2010.
  9. M. Lorenz, M. S. R. Rao, T. Venkatesan, E. Fortunato, P. Barquinha, R. Branquinho, D. Salgueiro, R. Martins, E. Carlos, A. Liu, et al., *The 2016 oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap*, J. Phys. D: Appl. Phys., **49** (43):433001, 2016.
  10. A. Kitaev, *Anyons in an exactly solved model and beyond*, Ann. Phys., **321** (1):2, 2006, january Special Issue.
  11. S. Okamoto, und D. Xiao, *Transition-Metal Oxide (111) bilayers*, ArXiv e-prints, 2017, 1705.05683.
  12. B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, und E. Rotenberg, *Novel  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Mott state induced by relativistic spin-orbit coupling in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$* , Phys. Rev. Lett., **101**:076402, 2008.
  13. J. Matsuno, N. Ogawa, K. Yasuda, F. Kagawa, W. Koshihara, N. Nagaosa, Y. Tokura, und M. Kawasaki, *Interface-driven topological Hall effect in  $\text{SrRuO}_3$ - $\text{SrIrO}_3$  bilayer*, Sci. Adv., **2** (7), 2016.
  14. M. Jungbauer, S. Hühn, M. Michelmann, E. Goering, und V. Moshnyaga, *Exchange bias in*



- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  trilayers, J. Appl. Phys., **113** (17):17D709, 2013.
15. M. Jungbauer, S. Hühn, R. Egoavil, H. Tan, J. Verbeeck, G. V. Tendeloo, und V. Moshnyaga, *Atomic layer epitaxy of Ruddlesden-Popper  $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$  films by means of metalorganic aerosol deposition*, Appl. Phys. Lett., **105** (25):251603, 2014.
  16. J.-M. Carter, V. V. Shankar, M. A. Zeb, und H.-Y. Kee, *Semimetal and Topological Insulator in Perovskite Iridates*, Phys. Rev. B, **85**:115105, 2012.
  17. C. Aruta, G. Ghiringhelli, A. Tebano, N. G. Boggio, N. B. Brookes, P. G. Medaglia, und G. Balestrino, *Strain induced x-ray absorption linear dichroism in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films*, Phys. Rev. B, **73** (23):235121, 2006.
  18. C. Du, R. Adur, H. Wang, A. J. Hauser, F. Yang, und P. C. Hammel, *Control of Magnetocrystalline Anisotropy by Epitaxial Strain in Double Perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Films*, Phys. Rev. Lett., **110**:147204, 2013.
  19. D. Ködderitzsch, *Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden mittels selbstwechselwirkungskorrigierter Dichtefunktionaltheorie: Volumenkristalle, Oberflächen und Punktdefekte*, Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
  20. J. G. Bednorz, und K. A. Müller, *Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Phys. B Con. Mat., **64** (2):189, 1986.
  21. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, und F. Lichtenberg, *Superconductivity in a layered perovskite without copper*, Nature, **372** (6506):532, 1994.
  22. M. Schneider, D. Geiger, S. Esser, U. Pracht, C. Stingl, Y. Tokiwa, V. Mosneaga, I. Sheikin, J. Mravlje, M. Scheffler, und P. Gegenwart, *Low-energy electronic properties of clean  $\text{CaRuO}_3$ : elusive Landau quasiparticles*, Phys. Rev. Lett., **112** (20):206403, 2014.

23. B. Meir, S. Gorol, T. Kopp, und G. Hammerl, *Interface-Driven Two-Dimensional Superconductivity in Bilayers of BaBiO<sub>3</sub> and BaPbO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B, **96** (10):100507(R), 2017.
24. J. Matsuno, N. Ogawa, K. Yasuda, F. Kagawa, W. Koshihase, N. Nagao, Y. Tokura, und M. Kawasaki, *Interface-driven topological Hall effect in SrRuO<sub>3</sub>-SrIrO<sub>3</sub> bilayer*, Sci. Adv., **2** (7):e1600304, 2016.
25. S. Hühn, *Kationen-Ordnung in ferri/ferromagnetischen perowskitischen Dünnschichten*, Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2015.
26. D. Serrate, J. M. D. Teresa, und M. R. Ibarra, *Double perovskites with ferromagnetism above room temperature*, J. Phys.-Condens Mat., **19** (2):023201, 2007.
27. S. Vasala, und M. Karppinen, *A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> perovskites: A review*, Prog. Solid State Ch., **43** (1-2):1, 2015.
28. M. P. Singh, K. D. Truong, und P. Fournier, *Magnetodielectric effect in double perovskite La<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> thin films*, Appl. Phys. Lett., **91** (4):042504, 2007.
29. H. L. Feng, M. Arai, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, Y. Yuan, C. I. Sathish, J. He, M. Tanaka, und K. Yamaura, *High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic properties of double perovskite oxide Ba<sub>2</sub>CuOsO<sub>6</sub>*, J. Solid State Chem., **217**:9, 2014.
30. G. Cao, T. F. Qi, L. Li, J. Terzic, S. J. Yuan, L. E. DeLong, G. Murthy, und R. K. Kaul, *Novel Magnetism of Ir<sup>5+</sup> (5d<sup>4</sup>) Ions in the Double Perovskite Sr<sub>2</sub>YIrO<sub>6</sub>*, Phys. Rev. Lett., **112** (5):056402, 2014.
31. N. G. Connelly, *Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, 2005.
32. R. von Helmholtz, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, und K. Samwer, *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>x</sub> ferromagnetic films*, Phys. Rev. Lett., **71**:2331, 1993.

33. J. Feinleib, und W. Paul, *Semiconductor-To-Metal Transition in  $V_2O_3$* , Phys. Rev., **155**:841, 1967.
34. J. S. Miller, und A. J. Epstein, *Molecule-based magnets-an overview*, Mrs Bull., **25** (11):21, 2000.
35. C. Enss, und S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*, Springer, 2005.
36. B. V. Beznosikov, und K. S. Aleksandrov, *Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series*, Crystallogr. Rep+, **45** (5):792, 2000.
37. L. Walz, und F. Lichtenberg, *Refinement of the structure of  $Sr_2RuO_4$  with 100 and 295 K X-ray data*, Acta. Crystallogr. C, **49** (7):1268, 1993.
38. N. Keawprak, R. Tu, und T. Goto, *Thermoelectric properties of Sr-Ir-O compounds prepared by spark plasma sintering*, J. Alloy. Compd., **491** (1):441, 2010.
39. D. Mikhailova, N. Narayanan, W. Gruner, A. Voss, A. Senyshyn, D. Trots, H. Fuess, und H. Ehrenberg, *The Role of Oxygen Stoichiometry on Phase Stability, Structure, and Magnetic Properties of  $Sr_2CoIrO_{6-\delta}$* , Inorg. Chem., **49** (22):10348, 2010.
40. J. M. Longo, J. A. Kafalas, und R. J. Arnott, *Structure and properties of the high and low pressure forms of  $SrIrO_3$* , J. Solid State Chem., **3** (2):174, 1971.
41. V. Moshnyaga, L. Sudheendra, O. I. Lebedev, S. A. Köster, K. Gehrke, O. Shapoval, A. Belenchuk, B. Damaschke, G. van Tendeloo, und K. Samwer, *A-site ordering versus electronic inhomogeneity in colossally magnetoresistive manganite films*, Phys. Rev. Lett., **97** (10):107205, 2006.
42. K. Momma, und F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Crystallogr., **44** (6):1272, 2011.

43. ICDD, *PDF-4+ 2010 (Database)*, edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2010.
44. S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*, Band 1, Oxford University Press New York, 2001.
45. H. A. Jahn, und E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy*, in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Band 161, 220–235, The Royal Society, 1937.
46. V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Krystallochemie*, Naturwissenschaften, **14** (21):477, 1926.
47. Y. Tokura, und Y. Tomioka, *Colossal magnetoresistive manganites*, J. Magn. Magn. Mater, **200** (1–3):1, 1999.
48. P. Norby, I. Andersen, E. Andersen, und N. Andersen, *The crystal structure of lanthanum manganate(III),  $\text{LaMnO}_3$ , at room temperature and at 1273 K under  $\text{N}_2$* , J. Solid State Chem., **119** (1):191, 1995.
49. S. J. Hibble, S. P. Cooper, A. C. Hannon, I. D. Fawcett, und M. Greenblatt, *Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  revealed by total neutron diffraction*, J. Phys.-Condens. Mat., **11** (47):9221, 1999.
50. H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, und B. Batlogg, *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped  $\text{LaMnO}_3$* , Phys. Rev. Lett., **75**:914, 1995.
51. M. Schneider, V. Moshnyaga, und P. Gegenwart, *Ferromagnetic quantum phase transition in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  thin films*, Phys. Status Solidi B, **247** (3):577, 2010, ISSN 1521-3951.
52. N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight, und M. A. Subramanian, *Magnetocapacitance and magnetoresistance near room tempera-*

- ture in a ferromagnetic semiconductor:  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ , Adv. Mater., **17** (18):2225, 2005.
53. M. T. Anderson, und K. R. Poeppelmeier, *Lanthanum copper tin oxide ( $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ ): a new perovskite-related compound with an unusual arrangement of B cations*, Chem. Mater., **3** (3):476, 1991.
  54. G. King, und P. M. Woodward, *Cation ordering in perovskites*, J Mater. Chem., **20** (28):5785, 2010.
  55. D. L. Smith, *Thin-film deposition: principles and practice*, McGraw Hill/Irwin Professional, 1995.
  56. J. A. Venables, G. D. T. Spiller, und M. Hanbucken, *Nucleation and growth of thin films*, Rep. Prog. Phys., **47** (4):399, 1984.
  57. J. H. Van Der Merwe, *Theoretical considerations in growing uniform epilayers*, Interface Sci., **1** (1):77, 1993.
  58. M. E. Wissinger, *Einfluss epitaktischer Verspannung auf die ferromagnetische Ordnung von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$* , Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
  59. O. T. Bruhns, *Advanced Mechanics of Solids*, erste Auflage, Springer, 2003.
  60. W. Thomson, *On the electro-dynamic qualities of metals:—effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron*, Proc. Roy. Soc., **8**:546, 1857.
  61. M. Julliere, *Tunneling between ferromagnetic films*, Phys. Lett. A, **54** (3):225, 1975.
  62. Nobelprize.org, Nobel Media AB 2014, *Pressemitteilung: Der Nobelpreis für Physik 2007*, 28.06.2017, URL [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2007/press-ty.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/press-ty.html).
  63. C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg-Verlag, 2006.

64. D. Shoenberg, *Magnetic oscillations in metals*, Cambridge University Press, 1984.
65. M. Brands, *Elektronischer Transport in nanostrukturierten ferromagnetischen Leiterbahnen*, Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2005.
66. I. Campbell, und A. Fert, *Transport properties of ferromagnets*, Handbook of Ferromagnetic Materials, **3**:747, 1982.
67. R. Waser, C. M. Schneider, M. Morgenstern, D. Bürgler, und S. Blügel, *Spintronics - from GMR to quantum information: lecture notes of the 40th spring school 2009*, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Schlüsseltechnologien / key technologies, Band 10, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2009.
68. R. Gross, *Vorlesungsskript Spinelektronik, Kapitel 3: Der anisotrope Magnetwiderstand (2005)*, 30.06.2017, URL [http://www.wmi.badw-muenchen.de/teaching/Lecturenotes/ME/ME\\_Kapitel3.pdf](http://www.wmi.badw-muenchen.de/teaching/Lecturenotes/ME/ME_Kapitel3.pdf).
69. R. R. Birss, *Symmetry and magnetism*, Band 863, North-Holland Amsterdam, 1964.
70. P. K. Muduli, K.-J. Friedland, J. Herfort, H.-P. Schönherr, und K. H. Ploog, *Antisymmetric contribution to the planar Hall effect of Fe<sub>3</sub>Si films grown on GaAs(113)A substrates*, Phys. Rev. B, **72**:104430, 2005.
71. W. Limmer, M. Glunk, J. Daeubler, T. Hummel, W. Schoch, R. Sauer, C. Bihler, H. Huebl, M. S. Brandt, und S. T. B. Goennenwein, *Angle-dependent magnetotransport in cubic and tetragonal ferromagnets: Application to (001)- and (113)A-oriented (Ga,Mn)As*, Phys. Rev. B, **74**:205205, 2006.
72. T. McGuire, und R. L. Potter, *Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys*, IEEE Trans. Magn., **11** (4):1018, 1975.

73. W. Limmer, J. Daeubler, L. Dreher, M. Glunk, W. Schoch, S. Schwaiger, und R. Sauer, *Advanced resistivity model for arbitrary magnetization orientation applied to a series of compressive- to tensile-strained (Ga,Mn)As layers*, Phys. Rev. B, **77**:205210, 2008.
74. P. W. Anderson, *Absence of diffusion in certain random lattices*, Phys. Rev., **109** (5):1492, 1958.
75. G. Bergmann, *Weak localization in thin films*, Phys. Rep., **107** (1):1, 1984.
76. G. Bergmann, *Laufzeiterperimente mit Leitungselektronen – eine Anwendung der schwachen Lokalisierung*, Phys. Bl., **38** (11):340, 1982.
77. J. S. Langer, und T. Neal, *Breakdown of the Concentration Expansion for the Impurity Resistivity of Metals*, Phys. Rev. Lett., **16**:984, 1966.
78. E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, und T. V. Ramakrishnan, *Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions*, Phys. Rev. Lett., **42**:673, 1979.
79. S. Hikami, A. I. Larkin, und Y. Nagaoka, *Spin-Orbit Interaction and Magnetoresistance in the Two Dimensional Random System*, Progr. Theoret. Phys., **63** (2):707, 1980.
80. P. D. Dresselhaus, C. M. A. Papavassiliou, R. G. Wheeler, und R. N. Sacks, *Observation of spin precession in GaAs inversion layers using antilocalization*, Phys. Rev. Lett., **68**:106, 1992.
81. Y. Aharonov, und D. Bohm, *Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory*, Phys. Rev., **115**:485, 1959.
82. P. Seiler, J. Zabaleta, R. Wanke, J. Mannhart, T. Kopp, und D. Braak, *The mechanism of spin-orbit coupling in a 2D oxide interface*, ArXiv e-prints, 2016, 1609.07425.
83. P. W. Anderson, E. Abrahams, und T. V. Ramakrishnan, *Possible Explanation of Nonlinear Conductivity in Thin-Film Metal Wires*, Phys. Rev. Lett., **43**:718, 1979.

84. I. V. Khoroshun, E. V. KaryaeV, V. T. Moshnyaga, G. A. Kiosse, M. A. Krachun, V. M. Zakosarenko, und V. Y. Davydov, *Characteristics of epitaxial Y-Ba-Cu-O thin films grown by aerosol MOCVD technique*, Supercond. Sci. Technol., **3** (10):493, 1990.
85. V. Moshnyaga, I. Khoroshun, A. Sidorenko, P. Petrenko, A. Weidinger, M. Zeitler, B. Rauschenbach, R. Tidecks, und K. Samwer, *Preparation of rare-earth manganite-oxide thin films by metalorganic aerosol deposition technique*, Appl. Phys. Lett., **74** (19):2842, 1999.
86. M. Jungbauer, *Gestaltung der elektronischen Korrelationen in Perowskit-Heterostrukturen auf atomarer Skala*, Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2015.
87. R. Tilley, *An electron microscope study of perovskite-related oxides in the Sr-Ti-O system*, J. Solid State Chem., **21** (4):293, 1977.
88. M. Jungbauer, S. Hühn, R. Egoavil, H. Tan, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, und V. Moshnyaga, *Atomic layer epitaxy of Ruddlesden-Popper  $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$  films by means of metalorganic aerosol deposition*, Appl. Phys. Lett., **105** (25):251603, 2014.
89. M. Jungbauer, S. Hühn, M. Michelmann, E. Goering, und V. Moshnyaga, *Exchange bias in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  trilayers*, J. Appl. Phys., **113** (17):17D709, 2013.
90. G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, und H. Rogalla, *In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure*, Appl. Phys. Lett., **70** (14):1888, 1997.
91. H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry – principles and applications*, John Wiley and Sons Ltd, 2007.
92. K. van Benthem, *Electron Microscopic Investigations of the Bonding Behavior of Metals on  $\text{SrTiO}_3$  Substrates*, Doktorarbeit, Stuttgart, 2002.



93. S. Meir, *Übergabereport Projekt Schattenmasken*, Universität Augsburg, 2013 (unveröffentlicht).
94. ION TECH INC, *ION SOURCE MANUAL*, 1991.
95. B. Meir, *Untersuchung induzierter Grenzflächeneffekte in BaBiO<sub>3</sub>/BaPbO<sub>3</sub>-Heterostrukturen*, Doktorarbeit, Universität Augsburg, 2017 (unveröffentlicht).
96. S. Swann, *Magnetron sputtering*, Phys. Technol., **19** (2):67, 1988.
97. Bruker AXS GmbH, *D8 Discover/Advantage*, 1998.
98. S. Schlamming, *Charakterisierung kristallographischer und elektrischer Eigenschaften von Hoch-Epsilon-Dielektrika*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1998.
99. M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, 2006.
100. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*, Springer, 2003.
101. J. Als-Nielsen, und D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley and Sons Ltd, 2011.
102. H. Kiessig, *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Ann. Phys., **10**, 1931.
103. L. G. Parratt, und C. F. Hempstead, *Anomalous Dispersion and Scattering of X-Rays*, Phys. Rev., **94**:1593, 1954.
104. L. G. Parratt, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev., **95**:359, 1954.
105. C. T. Chantler, *Theoretical Form Factor, Attenuation, and Scattering Tabulation for Z=1-92 from E=1-10 eV to E=0.4-1.0 MeV*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **24** (1):71, 1995.
106. S. Macke, S. Brück, P. Audehm, M. Harlander, und E. Goering, *ReMagX: X-ray Magnetic Reflectivity Tool*, 2009, available at <http://www.mf.mpg.de/remagx.html>.

107. L. Névot, und P. Croce, *Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates*, Rev. Phys. Appl., **15** (3):761, 1980.
108. H. Swanson, und R. Fuyat, *Standard x-ray diffraction powder patterns*, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ., **539** (3), 1953.
109. U. Pietsch, V. Holy, und T. Baumbach, *High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures*, Springer Science & Business Media, 2013.
110. M. Opel, und F. Venturini, *Raman Scattering in Solids*, Eur. Pharm. Rev., **7** (3):76, 2002.
111. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, und C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003.
112. J.-N. Leist, *Echtzeit-Untersuchungen der ferroelektrischen Phasenumwandlung in  $K_2SeO_4$  und  $SrTiO_3$  unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes*, Doktorarbeit, Universität Göttingen, 2009.
113. P. Yu, und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, vierte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
114. R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, Adv. Phys., **13** (52):423, 1964.
115. Horiba Scientific, *LabRAM HR Evolution User Manual*, 2013.
116. H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne, und P. C. Stair, *Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions*, Chem. Soc. Rev., **39**:4820, 2010.
117. R. Egoavil, *STEM investigation of complex oxides at atomic scale*, Doktorarbeit, EMAT, University of Antwerp, 2015.
118. H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, B.G. Teubner, 1997.

119. L. Reimer, und H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2008.
120. P. D. Nellist, und S. J. Pennycook, *The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging*, Adv. Imag. Elect. Phys., **113**:147, 2000.
121. S. Bals, R. Kilaas, und C. Kiselevski, *Nonlinear imaging using annular dark field TEM*, Ultramicroscopy, **104** (3):281, 2005.
122. P. D. Nellist, und S. J. Pennycook, *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*, Springer, 2011.
123. P. Hartel, H. Rose, und C. Dinges, *Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM*, Ultramicroscopy, **63** (2):93, 1996.
124. M. W. Haverkort, *Spin and orbital degrees of freedom in transition metal oxides and oxide thin films studied by soft x-ray absorption spectroscopy*, Doktorarbeit, Universität Köln, 2005.
125. F. de Groot, *Multiplet effects in X-ray spectroscopy*, Coordin. Chem. Rev., **249** (1):31, 2005.
126. F. M. F. de Groot, *X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds*, J. Electron Spectrosc., **67** (4):529, 1994.
127. P. Willmott, *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*, John Wiley & Sons, 2011.
128. C. Schnohr, und M. Ridgway, *X-ray absorption spectroscopy of semiconductors*, Springer, 2015.
129. J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Sciences 25, erste Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
130. A. Erbil, G. S. Cargill III, R. Frahm, und R. F. Boehme, *Total-electron-yield current measurements for near-surface extended x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. B, **37** (5):2450, 1988.
131. W. P. Schleich, *Quantum optics in phase space*, John Wiley & Sons, 2011.

132. J. C. Slater, *Quantum theory of atomic structure*, Band 1, McGraw-Hill, 1960.
133. S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
134. J. Schweppe, R. D. Deslattes, T. Mooney, und C. J. Powell, *Accurate measurement of Mg and Al  $K\alpha 1$ , 2 X-ray energy profiles*, J. Electron Spectrosc., **67** (3):463, 1994.
135. C. J. Powell, und A. Jablonski, *Evaluation of electron inelastic mean free paths for selected elements and compounds*, Surf. Interface Anal., **29** (2):108, 2000.
136. W. Buckel, und R. Kleiner, *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*, John Wiley & Sons, 2013.
137. A. Bracchi, *Structural and Magnetic Properties of the Glass-Forming Alloy  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$* , Doktorarbeit, Universität Göttingen, 2005.
138. Quantum Design, *MPMS Application Note 1014-213*, 2002.
139. Quantum Design, *PPMS Application Note 1076-304*, 2007.
140. L. J. van der Pauw, *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape*, Philips Tech. Rev., **20** (8):220, 1958/59.
141. W. Si, und X. X. Xi, *Epitaxial-strain-induced insulator-superconductor transition in undoped and lightly doped  $La_2CuO_4$* , Appl. Phys. Lett., **78** (2):240, 2001.
142. D. Doennig, und R. Pentcheva, *Control of orbital reconstruction in  $(LaAlO_3)_M/(SrTiO_3)_N$  (001) quantum wells by strain and confinement*, Sci. Rep., **5**, 2015.
143. R. Ubic, *Revised Method for the Prediction of Lattice Constants in Cubic and Pseudocubic Perovskites*, J. Am. Ceram Soc., **90** (10):3326, 2007.

144. C. Michel, S. D. Baranovskii, P. J. Klar, P. Thomas, und B. Goldlücke, *Strong non-Arrhenius temperature dependence of the resistivity in the regime of traditional band transport*, Appl. Phys. Lett., **89** (11):112116, 2006.
145. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, und S. Short, *Structural and magnetic phase diagrams of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. B, **67** (9):094431, 2003.
146. B. R. K. Nanda, und S. Satpathy, *Effects of strain on orbital ordering and magnetism at perovskite oxide interfaces:  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$* , Phys. Rev. B, **78**:054427, 2008.
147. S. Chakraverty, A. Ohtomo, D. Okuyama, M. Saito, M. Okude, R. Kumai, T. Arima, Y. Tokura, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, und M. Kawasaki, *Ferrimagnetism and spontaneous ordering of transition metals in double perovskite  $\text{La}_2\text{CrFeO}_6$  films*, Phys. Rev. B, **84**:064436, 2011.
148. S. Esser, *Untersuchung der kristallstrukturabhängigen Transporteigenschaften in  $\text{SrIrO}_3$  Dünnschichten und Hochfeldmessungen von Quantenoszillationen in  $\text{CaRuO}_3$  Dünnschichten*, Masterarbeit, Universität Göttingen, 2014.
149. A. Nigam, N. Gaur, R. Thakur, und R. K. Thakur, *Effect of Cd Doping on Mechanical Properties of  $\text{SrCoO}_3$* , in *Electroceramics VI, Advanced Materials Research*, Band 975, 163–167, Trans Tech Publications, 2014.
150. L. Zhang, H.-Y. Wu, J. Zhou, F.-X. Wu, Y. B. Chen, S.-H. Yao, S.-T. Zhang, und Y.-F. Chen, *TEM study of  $\text{SrIrO}_3$  thin films with various thicknesses grown on (001)  $\text{SrTiO}_3$  substrates synthesized by pulsed laser deposition*, Appl. Surf. Sci., **280**:282, 2013.
151. D.-M. Han, X.-J. Liu, S.-H. Lv, H.-P. Li, und J. Meng, *Elastic properties of cubic perovskite  $\text{BaRuO}_3$  from first-principles calculations*, Physica B, **405** (15):3117, 2010.

152. S. Masys, und V. Jonauskas, *A first-principles study of structural and elastic properties of bulk  $\text{SrRuO}_3$* , J. Chem. Phys., **139** (22):224705, 2013.
153. J. J. U. Buch, G. Lalitha, T. K. Pathak, N. H. Vasoya, V. K. Lakshani, P. V. Reddy, R. Kumar, und K. B. Modi, *Structural and elastic properties of Ca-substituted  $\text{LaMnO}_3$  at 300 K*, J. Phys. D: Appl. Phys., **41** (2):025406, 2008.
154. R. Lu, H. Wu, Y. Qian, E. Kan, Y. Liu, W. Tan, C. Xiao, und K. Deng, *The effect of biaxial mechanical strain on the physical properties of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : A theoretical study*, Solid State Commun., **191**:70, 2014.
155. T. Fix, D. Stoeffler, S. Colis, C. Ulhaq, G. Versini, J. P. Vola, F. Huber, und A. Dinia, *Effects of strain relaxation on the electronic properties of epitaxial  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  grown by pulsed laser deposition on  $\text{SrTiO}_3$  (001)*, J. Appl. Phys., **98** (2):023712, 2005.
156. B. Ghebouli, M. Ghebouli, H. Choutri, M. Fatmi, T. Chihi, L. Louail, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, R. Khenata, und H. Khachai, *An ab initio study of the structural, elastic, electronic, optical properties and phonons of the double perovskite oxides  $\text{Sr}_2\text{AlXO}_6$  ( $X = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$ )*, Mat. Sci. Semicon. Proc., **42**, Part **3**:405, 2016.
157. M. N. Iliev, M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, H. Guo, und A. Gupta, *Raman spectroscopy of ordered double perovskite  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  thin films*, Phys. Rev. B, **75** (10):104118, 2007.
158. D. Kumar, und D. Kaur, *Structural and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  thin films on  $\text{LaAlO}_3$  substrate with varying thickness*, J. Alloy. Compd., **554**:277, 2013.
159. M. Khalid, A. Setzer, M. Ziese, P. Esquinazi, D. Spemann, A. Pöpl, und E. Goering, *Ubiquity of ferromagnetic signals in common diamagnetic oxide crystals*, Phys. Rev. B, **81**:214414, 2010.

160. X. X. Wang, J. J. Li, Y. G. Shi, Y. Tsujimoto, Y. F. Guo, S. B. Zhang, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, *Structure and magnetism of the postlayered perovskite  $Sr_3Co_2O_6$ : A possible frustrated spin-chain material*, Phys. Rev. B, **83**:100410, 2011.
161. A. J. Hauser, R. E. A. Williams, R. A. Ricciardo, A. Genc, M. Dixit, J. M. Lucy, P. M. Woodward, H. L. Fraser, and F. Yang, *Unlocking the potential of half-metallic  $Sr_2FeMoO_6$  films through controlled stoichiometry and double-perovskite ordering*, Phys. Rev. B, **83**:014407, 2011.
162. K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure*, Nature, **395** (6703):677, 1998.
163. F. K. Patterson, C. W. Moeller, and R. Ward, *Magnetic oxides of molybdenum (V) and tungsten (V) with the ordered perovskite structure*, Inorg. Chem., **2** (1):196, 1963.
164. R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta crystallogr. A, **32** (5):751, 1976.
165. S. Balaz, Z. Zeng, and L. J. Brillson, *Heterojunction band offsets and dipole formation at  $BaTiO_3/SrTiO_3$  interfaces*, J. Appl. Phys., **114** (18):183701, 2013.
166. N. F. Mott, *Conduction in non-crystalline materials: III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands*, Philos. Mag., **19** (160):835, 1969.
167. L. Fruchter, G. Collin, D. Colson, and V. Brouet,  *$Sr_2IrO_4$  magnetic phase diagram from resistivity*, Eur. Phys. J. B, **88** (6):141, 2015.
168. E. Weschke, H. Ott, E. Schierle, C. Schüßler-Langeheine, D. V. Vyalikh, G. Kaindl, V. Leiner, M. Ay, T. Schmitte, H. Zabel, and P. J. Jensen, *Finite-Size Effect on Magnetic Ordering Temperatures in*

- Long-Period Antiferromagnets: Holmium Thin Films*, Phys. Rev. Lett., **93**:157204, 2004.
169. H. Hoffmann, und J. Vancea, *Critical assessment of thickness-dependent conductivity of thin metal films*, Thin Solid Films, **85** (2):147, 1981.
  170. S. Wolgast, C. Kurdak, K. Sun, J. W. Allen, D.-J. Kim, und Z. Fisk, *Low-temperature surface conduction in the Kondo insulator  $\text{SmB}_6$* , Phys. Rev. B, **88**:180405, 2013.
  171. T. Wu, S. B. Ogale, J. E. Garrison, B. Nagaraj, A. Biswas, Z. Chen, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, und A. J. Millis, *Electroresistance and Electronic Phase Separation in Mixed-Valent Manganites*, Phys. Rev. Lett., **86**:5998, 2001.
  172. R. Ghosh, D. Basak, und S. Fujihara, *Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films*, J. Appl. Phys., **96** (5):2689, 2004.
  173. G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Springer, 2007.
  174. M. Pratzer, *Magnetische und strukturelle Eigenschaften von ultradünnen Schichten aus  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ -Legierungen auf Wolfram (110)*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2000.
  175. O. Bilani-Zeneli, A. D. Rata, A. Herklotz, O. Mieth, L. M. Eng, L. Schultz, M. D. Biegalski, H. M. Christen, und K. Dörr,  *$\text{SrTiO}_3$  on piezoelectric PMN-PT(001) for application of variable strain*, J. Appl. Phys., **104** (5):054108, 2008.
  176. E.-J. Guo, R. Roth, A. Herklotz, D. Hesse, und K. Dörr, *Ferroelectric  $180^\circ$  Domain Wall Motion Controlled by Biaxial Strain*, **27** (9):1615, 2015.
  177. D. A. Dikin, M. Mehta, C. W. Bark, C. M. Folkman, C. B. Eom, und V. Chandrasekhar, *Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in Two Dimensions*, Phys. Rev. Lett., **107**:056802, 2011.



178. S. Kanungo, K. Mogare, B. Yan, M. Reehuis, A. Hoser, C. Felser, und M. Jansen, *Weak orbital ordering of Ir  $t_{2g}$  states in the double perovskite  $Sr_2CeIrO_6$* , Phys. Rev. B, **93**:245148, 2016.
179. Z. Hu, H. Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C. T. Chen, und L. H. Tjeng, *Different Look at the Spin State of  $Co^{3+}$  Ions in a  $CoO_5$  Pyramidal Coordination*, Phys. Rev. Lett., **92**:207402, 2004.
180. C. F. Chang, Z. Hu, H. Wu, T. Burnus, N. Hollmann, M. Benomar, T. Lorenz, A. Tanaka, H.-J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, und L. H. Tjeng, *Spin Blockade, Orbital Occupation, and Charge Ordering in  $La_{1.5}Sr_{0.5}CoO_4$* , Phys. Rev. Lett., **102**:116401, 2009.
181. S. Agrestini, C.-Y. Kuo, D. Mikhailova, K. Chen, P. Ohresser, T. W. Pi, H. Guo, A. C. Komarek, A. Tanaka, Z. Hu, und L. H. Tjeng, *Intricacies of the  $Co^{3+}$  spin state in  $Sr_2Co_{0.5}Ir_{0.5}O_4$ : An x-ray absorption and magnetic circular dichroism study*, Phys. Rev. B, **95**:245131, 2017.
182. A. Tanaka, und T. Jo, *Resonant 3d, 3p and 3s Photoemission in Transition Metal Oxides Predicted at 2p Threshold*, J. Phys. Soc. Jpn., **63** (7):2788, 1994.



# Danksagung

In der Regel entsteht eine Promotion nicht aus dem Nichts heraus, sondern es sind weitaus mehr Menschen daran beteiligt und für das gute Gelingen nötig, als lediglich der Promovend selbst. Bei den folgenden Personen möchte ich mich daher für das Gelingen meiner Promotion ganz herzlichst bedanken:

**Prof. Dr. Philipp Gegenwart** für die intensive Betreuung während der Promotion und das Vertrauen bei meinem eigenständigen Wechsel von den nicht synthetisierbaren Pyrochloriridat Dünnschichten zu den Iridium basierten Doppelperowskiten.

**Prof. Dr. Vasily Moshnyaga** für die Ermöglichung der Dünnschichtsynthese an der MAD-Anlage des 1. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen, für die intensiven wissenschaftlichen, aber auch privaten Diskussionen und das immer offene Ohr bei Problemen.

**Prof. Dr. Manfred Albrecht** für die Bereitschaft, meine Arbeit als Korreferent zu begutachten.

**Prof. Dr. Thilo Kopp** und **Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda** für ihre Zusage zur Teilnahme in der Prüfungskommission meiner Disputation.

**Dr. Chun-Fu Chang, Prof. Dr. Liu Hao Tjeng** und allen anderen beteiligten Mitgliedern des MPI CPfS in Dresden für die Synchrotronuntersuchungen an den Proben der Verspannungsserie.

**Dr. Vladimir Roddatis** für die Untersuchung der hier vorgestellten Proben mit dem E-TEM der Georg-August-Universität Göttingen.

**Dr. Anton Jesche** für die umfangreiche Hilfe bei den Magnetometriemessungen und der Entwicklung der Hintergrundabzugsroutine.

**Sebastian Merten** für die Untersuchung der Proben der Verspannungsserie mittels des Göttinger Ramanspektrometers, sowie für den ein oder anderen gelungenen privaten Abend.

**Patrick Seiler** für die theoretischen Erläuterungen der schwachen Anti-Lokalisierung und die Hilfe beim Verständnis der Feldabhängigkeit des Magnetowiderstands meiner Proben.

**Betina Meir** für die umfangreichen wissenschaftlichen Diskussionen über dünne Filme und welche Messungen noch sinnvoll sind, sowie die privaten Gespräche über alles andere neben und nach der Promotion.

Meine Bürokollegen **Manuel Fix** und **Ina Pietsch** in Augsburg, sowie meinem Bürokollegen **Vitaly Bruchmann–Bamberg** in Göttingen, für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und den immer perfekten Zustand der Göttinger MAD–Anlage.

**Klaus Wiedenmann** für den technischen Support und den angenehmen Start in den täglichen Arbeitsaltag mit zum Teil populärwissenschaftlichen, aber auch privaten Gesprächen bei einem Kaffee.

**Alexander Herrnberger** für die Hilfe bei der Erstellung diverser Zeichnungen, den Aufbauarbeiten nach dem Gruppenumzug und sonstigen technischen Problemen im laufenden Betrieb, sowie für die angenehmen Abende während unserer jährlichen Lehrstuhlseminarfahrten ins Kleinwalsertal.

Der **Verwaltung** der Universität Augsburg für die Genehmigung der vielen Dienstreisen nach Göttingen.

**Christine Schäfer, Birgitta Eisenschmidt** und **Eleonore Saladie** für die Hilfe bei allen verwaltungstechnischen Fragen.

**Prof. Dr. Rossitza Pentcheva** und ihrer Arbeitsgruppe für erste theoretische Arbeiten zu voll verspannten  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  Dünnschichten.

Meinem Bruder und MAD–Nachfolger in Augsburg **Sven Esser**, sowie **Marius Keunecke** für das intensive Korrekturlesen dieser Disserationsschrift.

**Allen Mitgliedern und Ehemaligen** des Lehrstuhls für Experimentalphysik VI der Universität Augsburg und des 1. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen für die ungezwungene und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Und last but not least geht besonderer Dank natürlich an meinen Eltern, die mir zum einen das Studium erst ermöglicht haben und zum anderen zu jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite standen, sowie an meine Freundin Tanja. Ohne ihre liebevolle Fürsorge, das große Verständnis und die unausschöpfliche Geduld wäre diese Arbeit in dieser Form nicht entstanden.

**Euch allen noch einmal vielen lieben Dank!**

